MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT
E. SPÄTH-WIEN · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF
L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXVIII, ERSTES HEFT
MIT 4 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 15. NOVEMBER 1939)

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1939

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Verlag von Julius Springer in Wien I

XXVIII. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. Heft

Seite

Whitmore, W. F. and **C. A. Wood.** Scheme for the Microchemical Separation of Some Toxicologically Important Alkaloids 1

Jurány, H. Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis (als $CsPbJ_3$) 14

McCready, R. M., H. K. Mitchell and **P. L. Kirk.** Quantitative Drop Analysis. XI. Determination of Lactic Acid 23

Hecht, F. und **F. Korkisch.** Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Zirkonen im Hinblick auf die geologische Zeitmessung 30

Tiedcke, C. Zur Ausführung der Mikroelementaranalyse (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff) 64

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 82

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 112

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH-GRAZ† · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

XXVIII. BAND

WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1940

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 15. November 1939.)

Seite

Whitmore, W. F. and **C. A. Wood.** Scheme for the Microchemical Separation of Some Toxicologically Important Alkaloids 1

Jurány, H. Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis (als $CsPbJ_3$) 14

McCready, R. M., H. K. Mitchell and **P. L. Kirk.** Quantitative Drop Analysis. XI. Determination of Lactic Acid 23

Hecht, F. und **F. Korkisch.** Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Zirkonen im Hinblick auf die geologische Zeitmessung 30

Tiedcke, C. Zur Ausführung der Mikroelementaranalyse (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff) 64

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 82

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 112

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 19. März 1940.)

Hegedüs, M. und **I. Juvancz.** Bestimmung von Kalium und Natrium im Blutserum für Mikromengen 113

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen (I. Mitteilung) 125

Dombrowski, Anna. Eine vereinfachte Methode der Mikro-C-H-Bestimmung in organischen Verbindungen (II. Mitteilung) 136

Tetzner, E. Erhöhung der Empfindlichkeit der Ninhydrinreaktion durch Zusatz von Spuren von Ascorbinsäure 141

Dubský, J. V. Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie (XI. Mitteilung) 145

Fischer, R. Eine Vorrichtung zur Untersuchung flüchtiger und flüssiger Substanzen auf dem Mikroschmelzpunktapparat 173

v. Christiani, A. Freiherr. Über ein neues physiologisch wirksames Oxydationsprodukt des Ergosterins (Vorläufige Mitteilung) 183

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 186

Buchbesprechungen 198

Seite

Drittes und viertes Heft.

(Abgeschlossen am 15. August 1940.)

Müller, R. H. and **A. T. Burtsell.** A Comparative Study of the Micro Methods for Determining Copper with a Photoelectric Colorimeter . . . 209

Shead, A. C. Cupric Amonia Picrate for the Identification of Copper and Picric Acid 229

Martini, A. Beitrag zur Mikrochemie des Berberins 231

Martini, A. Über einige Unterscheidungsreaktionen der wichtigsten Cinchonaalkaloide 235

Morello, Maria Aurelia. Über den mikrochemischen Nachweis und die Verbreitung des Eisens in den Pflanzen 245

Johnson, H. C. and **P. L. Kirk.** Quantitative Drop Analysis. XII. The Determination of Ultrafilterable Calcium of Blood 254

Baldassi, G. La Titolazione Polarografica del Rame nel Fegato di Diverse Specie Animali 258

Hynes, W. A. and **L. K. Yanowski.** Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. XI. 1,6-Dichlorotetrapyridinocobaltic Chloride 280

Malowan, L. S. A Method of Qualitative Determination of Morpholine 285

Beck, G. Nachweis von Vitamin C und organischen Säuren mit Kobaltiaken 289

Hurka, W. Kaliumjodid als Urtitersubstanz zur Titerstellung von Natriumthiosulfat 294

Nadler, Edith. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 299

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 333

Buchbesprechung 342

Contribution from the Polytechnic Institute of Brooklyn

Scheme for the Microchemical Separation of Some Toxicologically Important Alkaloids

By

W. F. Whitmore and **C. A. Wood***

(Received, November 16, 1937)

Microcrystalline tests for a given alkaloid are often unsuccessful when employed on a mixture of two or more of them. Imperfect or mixed forms are usually obtained. For example, in mixtures of cocaine and novocaine, the characteristic crystals of cocaine platinic bromide are obtained only up to a maximum amount of 25% novocaine in the mixture. Mixed forms may be obtained with as little as 50% of novocaine. Therefore, for successful microcrystalline identification, the alkaloid sought must be in a state of some purity, although by no means the purity required for determination of the melting point or similar physical constant.

The work reported on microchemical separations for the alkaloids is somewhat limited and covers only selected groups such as the opium alkaloids as outlined by *Behrens*,[1] and certain simple classifications as employed in *Behrens-Kley*,[2] e. g., solubility in aqueous and organic media, volatility with steam, and precipitation of the base by carbonate or bicarbonate ion. Writers have been inclined to dismiss this important phase with a few words, referring to macro schemes of separation or to grouping by means of color reactions as recommended by *Lindsley*.[3] Some authors, such as *Fulton*,[4] rely on a classification based on precipitation sensitivity. These last two classifications are simply methods of grouping and are not concerned with actual separation and recovery of the alkaloid for final identification.

---

* The work herein reported represents a portion of the work presented by Mr. *Wood* as his dissertation in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy at the Polytechnic Institute of Brooklyn.

[1] *H. Behrens*, Z. analyt. Chem. **43**, 347 (1904).

[2] *H. Behrens-P. D. C. Kley*, Organische mikrochemische Analyse. Leipzig 1922.

[3] *C. L. Lindsley*, Industrial Microscopy. Richmond 1929.

[4] *C. C. Fulton*, J. Ass. off. agric. Chemists **13**, 491 (1930).

There are several macro methods of separation for the alkaloids. *Dragendorff*'s[5] method employs immiscible solvents, extracting the alkaloid from either acid or alkaline aqueous solution. This method produces a grouping made up of a small number of alkaloids in each fraction. *Witthaus* and *Becker*[5] have combined a number of extraction methods and expanded *Dragendorff*'s method. *Fresenius* (see footnote 2, page 1) uses an approximate grouping by precipitation of the free base from a solution of its salts by sodium bicarbonate and sodium hydroxide.

In general, these procedures stop with the isolation of a particular group of alkaloids. The analyst then, is advised to use color or microscopic tests, or a melting point determination in order to identify individual alkaloids. If the separation yields two or more alkaloids mixed together, the analyst is confronted with a literature search to find further methods of separation or identification. Illustrative of the latter are the separation of the quinine alkaloids by *Allen*,[6] and the separation of novocaine and cocaine by *Riley*.[7] These methods, adapted for macro work, have to be modified, or, sometimes, discarded when the microchemist attempts to utilize them. It is for this reason that the authors proposed, with the help of characteristic test forms described in a preceding paper,[8] to develop a new scheme on a micro scale for separation and identification of those alkaloids previously studied.

Microchemical Technique Employed

The methods of handling small quantities of material were essentially those of *Emich-Schneider*.[9] Precipitation separations were conducted in centrifuge cones of 1 or 2 ml. capacity. The supernatent liquid, after centrifuging, was withdrawn from the precipitate by means of a fine-pointed capillary fitted with a rubber bulb for suction. Simple separations on the slide were accomplished by merely taking moisture up with a piece of filter paper, or, if the liquid was to be saved, by use of a capillary with an end sufficiently even to be readily closed with a small piece of filter paper. The capillary with the paper over the end is gradually pushed into the liquid, which can then be sucked up into the tube.

For separations by means of immiscible solvents, separatory funnels of 1 to 3 ml. capacity were employed. They are the same in form as the customary, larger, pear-shaped type. Separations were also conveniently

[5] *R. Witthaus* and *T. Becker*, Medical Jurisprudence and Toxicology IV. New York 1911.

[6] *A. H. Allen*, Commercial Organic Analysis VII, 5th edition. Philadelphia 1923.

[7] *C. Riley*, Amer. J. Pharmac. **107**, 269 (1935).

[8] *W. F. Whitmore* and *C. A. Wood*, Mikrochemie **27**, 249 (1939).

[9] *F. Emich-F. Schneider*, Microchemical Laboratory Manual. New York 1932.

conducted in the centrifuge tube itself by addition of the immiscible solvent to the liquid in the tube and agitating, the opening being closed with the finger. Any emulsification can then conveniently be broken by a few whirls in the centrifuge. The desired liquid can be withdrawn from the tube by means of the fine-pointed pipet with accuracy sufficient for qualitative purposes. Evaporations were conducted in small, open watch glasses or centrifuge tubes contained in a holder so adjusted as to heat the tube in a steam bath. Final identification of a particular alkaloid was conducted in accordance with the original microscopic tests previously described in the preceding paper (see footnote 8, page 2). The reagents employed for the microcrystalline tests in this work are described in the previous report.

Approach to the Problem of Separation

For this development of a scheme of separations, a study of the precipitation reactions reported in the first part of this work was made. For example, it was noted that stovaine gave no precipitate with the platinic bromide (5% acid) reagent, yet cocaine gave a very insoluble one. Hence a separation on the basis of this observation was suggested. Of course, a number of these test forms do not differ enough in solubility to effect a good separation and it was therefore necessary to further investigate those which suggested some usefulness.

In addition, a method of grouping of the twenty alkaloids was necessary. For this, the literature on solubility and macro separations was consulted. General data were found in *Allen* (see footnote 6, page 2), *Witthaus* and *Becker* (see footnote 5, page 2), *Blyth*,[10] *Small*,[11] and the United States Pharmacopeia.[12] Some information on micro methods was found in *Stephenson*,[13] *Amelink*,[14] and *Behrens-Kley* (see footnote 2, page 1). Other special methods are noted under the individual alkaloids. With this information at hand, a study was made which resulted in dividing the alkaloids into the following four groups:

Group I. Weak bases, the salts of which are strongly hydrolyzed: Narcotine, caffeine, papaverine, theobromine. The free base is extracted from the acid, aqueous solution of the salt.

Group II. Alkaloids precipitated by NaI from the dilute aqueous solution of their salts: Brucine, strychnine, and quinidine.

---

[10] *A.* and *M. Blyth*, Poisons, their Effects and Detection. London 1906.

[11] *L. F. Small*, Chemistry of the Opium Alkaloids. U. S. Government Printing Office 1932.

[12] United States Pharmacopeia, 10th revision. Philadelphia 1926.

[13] *C. H. Stephenson*, Some Microchemical Tests for Alkaloids. London 1921.

[14] *F. Amelink*, Schema zur mikrochemischen Identifizierung von Alkaloiden. Amsterdam 1934.

Group III. Alkaloids precipitated as free bases from aqueous solution by saturated $NaHCO_3$ solution: Quinine, cinchonidine, cinchonine, morphine, cocaine, and stovaine.

Group IV. The remaining alkaloids: Heroine, novocaine, beta eucaine, nicotine, dionine, codeine, and atropine. The details for this grouping of the alkaloids as experimentally worked out follows.

Separation of the Groups

To a solution containing 0,5 to 3 mg. of the alkaloids in 1 ml. add one drop of 30% H_2SO_4 and extract three times with $CHCl_3$

$CHCl_3$ extract: *Group I*	Solution, neutralize,* evaporate to 0,25 ml. and add an equal volume of 20% NaI solution, stir, scratch, cool	
Narcotine Caffeine Papaverine Theobromine	Precipitate: *Group II* Brucine Strychnine Quinidine	Solution, saturate with $NaHCO_3$, stir, scratch, cool

Precipitate or distinct turbidity: *Group III*	Solution: *Group IV*
Quinine	Heroine
Cinchonidine	Novocaine
Cinchonine	Beta-eucaine
Morphine	Nicotine
Cocaine	Dionine
Stovaine (turbidity; absorb on charcoal)	Codeine
	Atropine

* Quinine, if present, may precipitate at this point as the sulfate. It can be separated and identified here or combined with the quinine fraction in group III. One milligram of $NaHSO_4$ added to the neutral solution will retain the quinine in solution.

Procedure for the Separation of the Groups

Dissolve 1 to 5 mg. of the unknown mixture in 0,5 ml. of distilled water previously acidified with 1 drop of 30% H_2SO_4 and contained in a 1 ml. centrifuge cone. Extract three or four times with 0,5 ml. portions of chloroform. Save the extracted solution (cone A) for the other group tests. Evaporate the extract in a 2 ml. centrifuge cone. Dissolve a small amount of the residue, if any, in a drop of 0,1 *N* H_2SO_4. Test on a microscope slide with Br_2 in KBr; a distinct turbidity indicates the presence of group I alkaloids. If only one of these be present, caffeine or theobromine will give characteristic crystals with the reagent; narcotine and papaverine will give amorphous precipitates. If the latter two, or a mixture of any of the other members is obtained, the group separation is

performed on the remaining alkaloids in the residue in the centrifuge cone (details are given later).

Neutralize the extracted acid solution in cone A with 0,1 *N* NaOH, evaporate to 0,25 ml. and add an equal volume of 20% NaI solution. Stir the solution, scratch the side of the tube, and cool. The formation of a precipitate indicates the presence of group II alkaloids. If a precipitate is obtained, set aside in a cool place for some time to aid in crystallization. Centrifuge the precipitate, remove the supernatent liquid with a capillary placing it in centrifuge cone B. Wash the precipitated iodides with a drop of 20% NaI and reserve for group II tests.

In order to test for group III, the liquid in cone B is saturated with $NaHCO_3$, stirred, the sides of the vessel scratched, and the solution cooled. A precipitate or distinct turbidity indicates the presence of group III. If group III is obtained, the solution is set aside in a cool place for some time. If a turbidity forms, stovaine is indicated. Add a few milligrams of activated carbon to absorb the oil, stir, and centrifuge. Transfer the supernatent liquid into another cone (C). Wash the residue in the first cone (B) with a few drops of saturated $NaHCO_3$ solution. Reserve the precipitate for group III tests. Test a drop of the liquid in cone C by acidifying and adding a drop of CdI_2. A distinct precipitate indicates the presence of group IV alkaloids.

Discussion

In the solution of the group I alkaloids in H_2SO_4 for the qualitative test, theobromine, if present in amounts of more than 1 mg. will not dissolve. It will dissolve in alkali however, for the group I separations which are described later. The formation of a crystalline precipitate of long needles as the neutral point is approached in adjusting p_H for the iodide precipitation indicates the presence of quinine. The quinine sulfate can be separated and identified at this point, or a milligram or two of $NaHSO_4$ can be added, and the quinine again separated in the bicarbonate precipitation of the group III bases. The concentrations for the separation of the insoluble iodides should be adhered to strictly, otherwise, certain of the other alkaloids, if present, may be partially precipitated at this point. The ones most apt to behave in this manner are codeine, morphine, dionine, cinchonine and cinchonidine.

In performing general tests to establish the presence or absence of members of a group, as the CdI_2 test for group IV, faint precipitates may be, as a rule, disregarded. If a distinct precipitate is observed in the generic qualitative test, it is often of some advantage to observe the precipitate with the polarizing microscope. If it is crystalline, the form and simpler optical characteristics should be recorded. If only one alkaloid be present in the precipitate, comparison of the data with that in

the preceding paper (see footnote 8, page 2) will then often lead to shortcuts in the analytical scheme. For example, in the group I tests with Br_2 in NaBr, golden-yellow hexagonal prisms indicate caffeine while long, thin, yellow needles indicate theobromine. The form of the free base as obtained in the bicarbonate precipitation, is, with the exception of morphine, essentially that described with $Na_2B_4O_7$ in the preceding paper (see footnote 8, page 2).

Analysis of group I

Stir the residue from the $CHCl_3$ extraction in the centrifuge cone with 0,5 ml. saturated $Na_2B_4O_7$ solution, centrifuge and withdraw the clear solution into another cone

Soluble portion

First, extract three times with 0,5 ml. portions of benzol. Evaporate the extract, add 1 drop 25% H_2SO_4	Secondly, extract three times with 0,5 ml. portions of $CHCl_3$. Evaporate the extract, add 1 drop 25% H_2SO_4
Test with Br_2 in KBr	Test with Br_2 in KBr
Golden-yellow four and six-sided prisms indicate **caffeine**	Yellow clusters of long thin needles indicate **theobromine**

Portion insoluble in $Na_2B_4O_7$ solution

Heat residue in original centrifuge cone with 0,25 ml. additional $Na_2B_4O_7$ solution by placing cone in steam bath

Solution	Insoluble portion
Draw off, concentrate and cool	Dissolve in 0,1 *N* HCl, add CdI_2
Thin colorless prisms singly and in clusters indicate **narcotine**	Clusters of oblong plates form having parallel extinction and positive elongation:—**papaverine** indicated

Thus by three simple tests, and even less than 1 mg. of an alkaloid one can classify the latter in its particular group. Two or three alkaloids in a mixture can be separated and identified with their particular groups or group. Experiments indicate that, in general, a greater number than three often contaminates one or the other group too greatly for easy identification of all constituents of the mixture. The presence of any large amount of foreign material in a given crystalline test is shown by poorly formed mixed crystals, two distinct crystalline forms, or a practically amorphous precipitate. Some of the separations, of course, work better than others. A typical example is the separation of cocaine in group III from novocaine in group IV. Using the concentrations herein specified, 0,3 mg. of cocaine mixed with 3 mg. of novocaine, i. e., 10%, gave a

distinct bicarbonate precipitate of the cocaine base. This precipitate, after washing, gave excellent cocaine bromplatinate crystals. The separation is very simple and rapid. Below 10% the cocaine does not separate readily, but a suitably chosen sample would probably result in the separation of the alkaloid in even smaller proportion in the mixture.

When two or three bases occur in one group, the separation of the individual members and the most useful microscopic tests are outlined in the following pages.

The procedure for the separation of group I is clearly indicated in the tabular analysis for the group.

Discussion

In the separation of the narcotine and papaverine, the hot solution containing the narcotine dissolved in the borate is withdrawn with a capillary closed with a tiny cotton plug to prevent drawing off the insoluble papaverine crystals. This clear solution is evaporated to about one-half its volume in another small cone. On cooling, narcotine, if present, will crystallize in thin colorless prisms and clusters of the same.

In a 50% mixture of narcotine and papaverine in the cold, $Na_2B_4O_7$ solution produces a colorless turbidity. If a drop of alcohol be added and the mixture stirred, spherulites of the narcotine are obtained. The papaverine base does not usually crystallize when admixed with appreciable quantities of narcotine. If 80% or more is present, the notched and slanting-ended prisms characteristic of the papaverine base are obtained. The solubility of the narcotine in the hot alkali is due to rupture of the lactone ring with formation of the sodium salt. On cooling, the narcotine crystallizes unchanged from the solution.

Procedure for the separation of group II

Dilute the insoluble iodides obtained in the group II precipitation with just sufficient water to cause their solution, add excess 10% NaOH and extract three times with small portions of ether (a precipitate, insoluble in ether, at this point indicates the presence of strychnine or brucine). Wash the ether extract with a drop of water and evaporate to dryness. Dissolve the residue in 0,1 *N* HCl, add a few milligrams of NaAc, and some crystals of potassium anthraquinone sulfonate, warm the test drop. The large rectangular prisms thus obtained indicate quinidine.

If a precipitate insoluble in ether is obtained as indicated above, dissolve the crystals in $CHCl_3$, withdraw, evaporate, and test with sodium chlorosmate as indicated in the table. In case one alkaloid only (strychnine or brucine) is present, confirm with the $HSbCl_4$ or $BiCl_3$ test for the respective alkaloid. In case the mixed alkaloids are obtained at

this point the ferrocyanide separation is necessary. Adjust the concentration of alkaloids to 1 mg./ml., add a drop of 5% HCl, then about 6 mg. of $K_4Fe(CN)_6$, stir and cool. Centrifuge the precipitate and remove the supernatent liquid with a capillary. This is reserved for the brucine test. Wash the ferrocyanide precipitate with a drop of water, then add about 0,5 ml. of 20% NaOH solution. Extract with $CHCl_3$, evaporate the extract; dissolve the residue in 0,1 *N* HCl and test for strychnine with $HSbCl_4$ solution.

Analysis of group II

Add dil. NaOH to the iodides precipitated in the group II test and extract with ether

Quinidine dissolves. Evaporate the extract, dissolve the residue in 0,1 *N* HCl

Test with potassium anthraquinone sulfonate

Large, rectangular prisms, often with notched ends and pointed tops, indicate **quinidine**

Extract again, this time with $CHCl_3$. Evaporate the extract, test a portion of the residue dissolved in 0,1 *N* HCl with sodium chlorosmate

Strychnine only: Regular, yellow, oblong and peaked prisms, some in clusters	*Brucine* only: Yellow, serrated needles in twins and clumps

Mixed alkaloids, indicated by treelike dendritic clumps:

To the remaining solution of the mixed alkaloids dissolved in 0,1 *N* HCl add $K_4Fe(CN)_6$ and centrifuge

Precipitate; add dil. NaOH and extract with $CHCl_3$. Evaporate extract, dissolve residue in a few drops 0,1 *N* HCl Test with $HSbCl_4$ Dark symmetrical spherulites of well-formed needles of high refractive index indicate **strychnine**	Solution; withdraw with capillary, add dil. NaOH, extract with $CHCl_3$. Evaporate extract, dissolve residue in a few drops 0,1 *N* HCl Test with $BiCl_3$ Dendritic clusters of thin needles with positive elongation indicate **brucine**

Make the clear solution from the strychnine ferrocyanide precipitation, alkaline with dilute NaOH solution and extract with $CHCl_3$. Evaporate the $CHCl_3$ extract, dissolve the residue in 0,1 *N* HCl and test for brucine with $BiCl_3$ solution.

Discussion

When the alkaloids of this group are precipitated from mixtures involving the other bases, or when precipitated together, the form of the

The bases precipitated by $NaHCO_3$ are just dissolved in 0,1 *N* HCl, the volume adjusted to 0,5 ml. and an equal volume of 20% sodium tartrate is added

Precipitate

Quinine and cinchonidine. Add excess 0,1 *N* NaOH, extract with ether, evaporate, and just dissolve the residue in 0,1 *N* H_2SO_4. Add a few milligram $NaC_2H_3O_2$ and Na_2SO_4

Precipitate (withdraw solution and treat as below). Quinine sulfate: long pointed needles. Dissolve in 0,1 *N* HCl, add H_2PtCl_6 in 5% HBr, clusters of slightly dichroic hexagonal plates confirm **quinine**

Solution from tartrate precipitation: Add a drop of 5% NaOH and extract with ether. Evaporate the extract, dissolve the residue in 0,1 *N* HCl and test with Na_2SnI_4. Dark-brown spherulites of needles indicate **cinchonidine**

Solution, add a slight excess of 5% NaOH, extract with petroleum ether (three 0,25 ml. portions)

Precipitate soluble in petroleum ether: *Cocaine* and *Stovaine* Evaporate, dissolve residue in 3 *N* HCl, add Na_2PtBr_6

Precipitate. **Cocaine:** if 75% or more be present, twig-like crystals, add H_2O a. Na_2CO_3, reextract and confirm by formation of spherulites of needles with $NaClO_4$

Solution. Add NaOH, extract with ether. Evaporate, dissolve residue a. test with $HAuBr_4$. Yellow-brown slanting or notched ended prisms indicate **stovaine**

Precipitate insoluble in petroleum ether: *Cinchonine*

Dissolve in $CHCl_3$, evaporate in another centrifuge cone, dissolve in 3 *N* HCl, test with K_2PtI_6, clusters of dark, dendritic, pointed, prisms, with serrated edges indicate **cinchonine**

Dissolved in NaOH: *Morphine*

Add a few milligram NH_4Cl, extract with $CHCl_3$, evaporate extract, dissolve residue in 0,1 *N* HCl, test with K_2HgBr_4, fine clusters of birefringent slightly needles indicate **morphine**

iodides obtained varies too much to be of assistance in their microscopic identification. Of the several specific tests listed for brucine and strychnine in the preceding paper (see footnote 8, page 2), the ones tabulated are found to be most useful in this separation. It is advisable, especially in the case of the brucine bismuth chloride, to observe the simpler optical properties of the crystals which have been tabulated under the description of the particular derivative in question. The positive elongation exhibited by the brucine salt serves especially well in distinguishing it from the strychnine salt.

The directions as outlined in the tabulation are sufficiently explicit as to require no further amplification of the procedure for the analysis of group III.

Discussion

In the bromplatinate test for quinine, it is necessary to have the sulfate ion present in order to form the quinine crystals. If no material insoluble in petroleum ether is obtained in the cocaine + stovaine extraction, cinchonine is not present. If this alkaloid is present, it tends to remain suspended in the petroleum ether extract. To avoid withdrawing this material, a small cotton plug is inserted in the opening of the capillary used in removing the ether after each extraction. The plug is finally returned to the cone and washed with the $CHCl_3$ used to dissolve the cinchonine crystals.

The separation of morphine by its solubility in dilute NaOH is quite specific and capable of use when relatively small amounts of the base are present in admixture with large amounts of the other bases. For confirmation of stovaine, the optical data are especially useful. These data serve to distinguish the crystals from others obtained with the reagent and some of the alkaloids herein discussed.

The cinchonine platino iodide crystalline test forms are best obtained in fairly dilute solution of the alkaloid, about 0,3% is to be recommended.

The procedure for the analysis of group IV can be gleaned directly from the tabulation of the analysis for this group.

Discussion

For the sake of simplicity, the steam distillation of the β-eucaine is accomplished by the use of an ordinary, small distilling flask, the excess water needed for steam being added directly to the flask containing the alkaloid. Since the β-eucaine is an ester, the distillation is conducted from neutral solution to prevent hydrolysis. If amounts of this base in excess of 2 mg. be present, more water is needed for the distillation.

In the separation of codeine and dionine, a centrifuge cone of about 0,5 ml. capacity is employed. The tip should be drawn out into a capillary

Add excess Na_2CO_3 to $NaHCO_3$ solution and extract 4 times with 0,5 ml. portions of $CHCl_3$. Evaporate the extract in a centrifuge cone, and dissolve the residue in a drop of 5% HBr solution, dilute to 0,1 ml. and saturate with NaBr

Precipitate: Codeine, Dionine, β-Eucaine, Procaine

Add 0,2 ml. 20% $NaClO_4$ sol., stir, and cool

Insoluble portion, dissolve in H_2O, add Br_2 in NaBr. Rosettes of colorless prisms and needles indica te**procaine**

Soluble portion, add 0,5 ml. sat. $NaHCO_3$ and extract 3 times with 0,25 ml. portions of $CHCl_3$. Evaporate extract in 5 ml. distilling flask; add 4 ml. H_2O and distill 3 ml.

Distillate: Concentrate base by $CHCl_3$ extraction, evaporate extract, dissolve in 0,1 *N* HCl. Add Na_2PtBr_6 test sol. Clusters of leaflike prisms with oblique extinction indicate **β-eucaine**

Residue: Extract with $CHCl_3$, evaporate in centrifuge cone, add one drop of conc. NH_4OH to residue, stir

Precipitate: Wash with 10% Na_2CO_3 sol. Dissolve in 0,1 *N* HCl, test with Na_2PtBr_6. Clusters of dichroic, pointed crystals indicate **dionine**

Solution: Evaporate on microscope slide, dissolve in 0,1 *N* HCl. Test with CdI_2 sol. Clusters of oblong prisms with oblique extinction indicate **codeine**

Solution: Heroine, Nicotine, Atropine

Dilute to 1 ml. with sat. NaBr solution, extract 3 times with 0,5 ml. portions of $CHCl_3$. Add approx. 0,1 g. Na_2CO_3 to NaBr sol. and extract 3 times with 0,25 ml. portions of petroleum ether

$CHCl_3$ extract: Evaporate to dryness in 3 ml. cone. Dissolve residue in 0,1 *N* HCl, dilute to 2 ml. with sat. $NaHCO_3$ sol. and extract 3 times with 0,25 ml. portions of petroleum ether

Extract: Evaporate to dryness, dissolve in 0,1 *N* HCl, test with H_2PtCl_6 in 5% HBr. Clusters of weakly birefringent needles and oblong prisms obtained on warming indicate **heroine**

Solution: Extract 3 times with 0,25 ml. portions of $CHCl_3$. Evaporate extract, dissolve in 0,1 *N* HCl, test with Br_2 in NaBr. Small, yellow, notched and slanting ended crystals indicate **atropine**

Petroleum ether extract: Evaporate extract to dryness, dissolve residue in 0,1 *N* HCl, test with $Co(NO_3)_2$ + + NH_4SCN. Trapezoids, hexagonal plates and prisms indicate **nicotine**

taking a volume of approximately 0,03 ml. so the separation can be performed in the tip of the cone. This quantity of NH_4OH (28% NH_3) dissolves about 1 mg. of codeine with relatively small amounts of dionine. The separation of the insoluble bromides and procaine perchlorate should likewise be performed in a cone of similar type, since the volumes employed here are also relatively small.

The separation of atropine and heroine by solubility of the latter in petroleum ether is not as sharp as is the separation of the other bases in this group. Therefore, if the heroine is present in smaller amounts than the atropine, it is advisable to employ the first of the ether extractions for the heroine qualitative test. If heroine be present in the larger proportion, more than three ether extractions should be made. The extracts beyond the third should be discarded in order not to contaminate the residue obtained from the extract with too great an amount of atropine, which is slightly soluble in this solvent. At times, the heroine chlorplatinate crystals are obtained more readily than the bromplatinate in this separation. The chlorplatinate is most easily characterized by the unusually feeble birefringence of the spherulites obtained in the test. Of course, short cuts are available here when certain alkaloids only are present. Thus, in a mixture of procaine and heroine, the sodium perchlorate separation will remove the procaine from the mixture. The solution can then be diluted with more $NaClO_4$ reagent and the heroine extracted for a qualitative test (it may be of importance to indicate that heroine can be extracted from the perchlorate solution, while some of the other bases, as codeine, cannot). Good heroine platino bromide crystals have been obtained with this separation in 20% admixture of this alkaloid with procaine. About 1 mg. of the former was present.

As with test forms obtained in the other groups, determinations of the simpler optical data are useful in characterizing the test forms here. For more complete data of this nature, the preceding paper (see footnote 8, page 2) may be consulted. Thus atropine yields, with the Br_2 in NaBr reagent, crystals having only positive elongation, while the other alkaloid crystals obtained with the reagent show positive and negative or only negative elongation.

Summary

A scheme for the successful separation and identification of milligram quantities of twenty of the most important narcotic alkaloids has been presented. The alkaloids studied are those which are most commonly employed in general pharmacology and hence are most frequently met with. The scheme has been found useful when the total quantity of the alkaloids in 1 milliliter of aqueous solution ranges from 0,5 to 3 milligrams and not more than three of the bases are present at a time. If only one alkaloid is present, still less than one half milligram can be isolated and

definitely identified. In addition, it has been found that in the case of certain alkaloids, e. g. morphine, it is possible to separate less than 0,5 milligram from a mixture of the bases studied.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren für die Trennung und den anschließenden Nachweis von Milligrammengen von zwanzig der wichtigsten narkotischen Alkaloide beschrieben. Die berücksichtigten Alkaloide gehören zu denen, die in der Pharmakologie allgemein verwendet werden und denen man daher auch häufig begegnet. Der Trennungsgang hat sich bewährt, wenn die Gesamtmenge der in 1 Kubikzentimeter wäßriger Lösung enthaltenen Alkaloide zwischen 0,5 und 3 mg beträgt und im jeweiligen Falle nicht mehr als drei der berücksichtigten Basen gleichzeitig zugegen sind. Wenn nur ein einziges Alkaloid anwesend ist, so können weitaus geringere Mengen davon isoliert und einwandfrei nachgewiesen werden. Außerdem genügen von gewissen Alkaloiden, wie z. B. Morphin, weit kleinere Mengen als 0,5 mg, um die Abtrennung aus Alkaloidgemischen und den Nachweis zu gestatten.

Résumé *(L).*

Les auteurs proposent une méthode de séparation et d'identification de vingt des plus importants des alcaloides narcotiques, sur des quantités de l'ordre du milligramme. Les alcaloides envisagés sont les plus employés en pharmacologie et par conséquent aussi ceux que l'on rencontre le plus fréquemment.

La méthode de séparation s'est révélée efficace quand la quantité totale d'alcaloide contenue dans un centimètre cube de solution aqueuse est comprise entre 0,5 et 3 mg, alors que simultanément n'existent en solution tout au plus que trois des bases envisagées. Dans le cas où un seul des alcaloides existe en solution, des quantités beaucoup plus petites de celui-ci peuvent encore être mises en évidence. En outre, pour certains alcaloides, comme la morphine, des quantités très inférieures à 0,5 mg permettent encore son extraction du mélange d'alcaloides et sa caractérisation ultérieure.

Aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Hansestadt Bremen.
Direktor Dr.-Ing. *H. Drawe.*

Ein neuer mikrochemischer Bleinachweis (als $CsPbJ_3$).

Von

H. Jurány.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Juli 1939.)

Gelegentlich der mikrochemischen Prüfung einer Substanz auf Wismut mit Kaliumjodid und Cäsiumchlorid fand der Verfasser, daß auch Blei-Ionen mit $Cs^{\cdot}$ und J' reagieren, und zwar in Form von wohlausgebildeten grüngelben Nadelbüscheln oder entsprechenden schlanken Einzelkristallnadeln (vgl. Abb. 1 u. 2[1]).

Die Reaktion wird am besten so ausgeführt, daß dem Probetropfen zuerst steigende Mengen festes Kaliumjodid zugefügt werden, bis sich das Blei-Ion mit dem Kaliumjodid über das bekannte PbJ_2 (goldgelbe hexagonale Blättchen) zu $KPbJ_3$ (blaßgelbe Nadelbüschel) umgesetzt und schließlich in überschüssiger Kaliumjodidlösung gelöst hat.

Unter dem Mikroskop beobachtet man so mehrere Zonen: um die Kaliumjodidkristalle eine klare Lösung, der sich eine gelblichgraue Zone der Nadelbüschel und darauffolgend die der gelben PbJ_2-Blättchen anschließt. Nach allmählicher Diffusion verschwinden zunächst die PbJ_2-Kristalle und setzen sich zu $KPbJ_3$-Kristallen um; schließlich werden auch diese in der überschüssigen Kaliumjodidlösung gelöst.

Wird jetzt etwas festes Cäsiumchlorid zugefügt, tauchen bald die eingangs erwähnten gelbgrünen Nadelbüschel auf (s. Abb. 1 u. 2). Leider wird diese Reaktion durch eine Reihe von Kationen, wie Antimon, Wismut, Zinn, Kupfer, empfindlich gestört, wodurch ihr Wert als Mikronachweis von Blei-Ion beschränkt erscheint. Es wurde jedoch gefunden, daß die Reaktion in gleicher Weise auch mit bereits fertiggebildetem Bleisulfat eintritt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, das Blei durch Fällung als Bleisulfat zu isolieren und so alle störenden Kationen (mit Ausnahme der Erdalkalisulfate, die jedoch nicht mit $Cs^{\cdot}$ reagieren) mit

[1] Für die Herstellung der Mikrophotographie bin ich Herrn Dr. *K. Blendermann* von der Chemischen Untersuchungsanstalt der Hansestadt Bremen zu Dank verpflichtet.

Schwefelsäure und nachfolgendem Auswaschen zu entfernen. In dieser Ausführung erlangt die Reaktion sogar einen spezifischen Wert; ein

Abb 1.

weiterer Vorteil ist der, daß, wenn Bleisulfat vorliegt, das Blei ohne umständlichen Aufschluß auf dem Objektträger rasch als Bleiverbindung identifiziert werden kann, was z. B. für qualitativ-mikrochemische Gemäldeuntersuchungen von großem Wert sein kann.

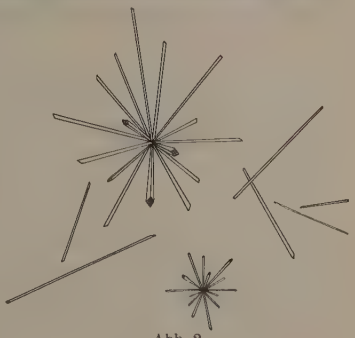

Abb. 2.

Nach dem beschriebenen Reaktionsverlauf läßt sich vermuten, daß die dem $KPbJ_3$ entsprechende, in Kaliumjodidlösung schwerlösliche Cäsiumverbindung ($CsPbJ_3$) vorliegt.

Zum weiteren Studium der Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindung wurde diese zunächst in größeren Kristallen dargestellt, indem reines Bleijodid in wenig Wasser gebracht und solange mit festem Kaliumjodid versetzt wurde, bis der anfangs gebildete hellgelbe Kristallbrei ($KPbJ_3$) sich völlig gelöst hatte. Die erhaltene Lösung wurde soweit mit

Wasser verdünnt, bis sich das dabei anfangs ausfallende Bleijodid gerade noch wieder auflöste. Nun wurde etwas gesättigte Lösung von Cäsiumchlorid zugesetzt, worauf sofort ein hellgelbgrüner Niederschlag ausfiel, der durch Aufkochen bis zur Auflösung und langsames Abkühlenlassen zu schönen, bis zu 5 mm langen Nadeln umkristallisiert werden konnte. Die Kristalle wurden abgesaugt, durch mehrmaliges Nachwaschen mit Aceton von der Mutterlauge befreit und im Exsiccator getrocknet.

Mikroskopische Betrachtung: Gelbgrüne Prismen mit meist beiderseits schräg abgeschnittenen Endflächen und unregelmäßig sechseckigem oder seltener rhombischem Querschnitt (vgl. Abb. 3).

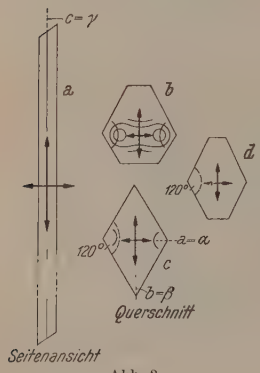

Abb. 3.

Verhalten zwischen gekreuzten Nikols im parallelpolarisierten Licht: Doppelbrechung. Gerade Auslöschung in Richtung der Längskante; am Querschnitt ließ sich, wenn auch schwierig, symmetrische Auslöschung deutlich feststellen (vgl. Abb. 3). Die Polarisationsfarben sind stark durch die Eigenfarbe der Kristalle gestört, anscheinend zweiter bis höherer Ordnung: meist schillern die dünneren einzelnen Kristalle in mehreren Farben zugleich (wohl infolge ungleichmäßiger Dicke). Teils Additions-, teils Subtraktionsfarben. Es wurden auch vereinzelt Kristalle beobachtet, die in der einen Hälfte Subtraktions-, in der anderen Hälfte Additionsfarben zeigten (Wendezwillinge?).

Im *konvergent-polarisierten Licht* wurde in der Längsdurchsicht ein Achsenbild mit Austritt zweier Achsen beobachtet, bei dem die Achsenebene parallel der kürzeren Diagonale der rhombischen Querschnitte verlief (vgl. Abb. 3, b); an den Konkavseiten der Hyperbeln ziemlich kräftige blaue Flecke, die bei Zuschaltung des Gipsplättchens Rot I. Ordnung verschwanden. Mit Hilfe des Quarzkeiles und des $\lambda/4$-Glimmerplättchens wurde der optische Charakter als positiv festgestellt.

Nach den gefundenen Daten[1] ist die Kristallform dem rhombischen Kristallsystem zuzurechnen.

Dichroismus konnte nur undeutlich und kaum merklich an dickeren Kristallen beobachtet werden mit den Achsenfarben hellbläulichgrün und bräunlichgrün.

Chemische Zusammensetzung:

Die qualitative Untersuchung ergab, daß die Kristalle aus Cäsium, Blei und Jod bestehen. (An- oder Abwesenheit von Kalium konnte

[1] a : b : c; $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \beta = \sphericalangle \gamma = 90°$; gerade und im Querschnitt symmetrische Auslöschung; Achsenbild mit 2 symmetrischen Achsen.

mangels eines eindeutigen Nachweises von Kalium neben Cäsium qualitativ nicht festgestellt werden.)

Daß Kalium nicht in der Verbindung enthalten ist, geht jedoch daraus hervor, daß diese auch unter Verwendung von Jodwasserstoffsäure mit den gleichen äußeren Eigenschaften erhalten werden konnte. Die Identität der mit Kaliumjodid und der mit Jodwasserstoffsäure hergestellten Verbindungen konnte durch die Übereinstimmung der prozentualen Jodgehalte nachgewiesen werden.

Gefunden: in der mit KJ hergestellten Substanz: 52,85% J,
„ „ „ HJ „ „ : 52,96% J.

Die quantitative Analyse ergab:

Einwaage: 0,1056 g.

Auswaage in g	gefunden %	berechnet für $CsPbJ_3$ %
0,1026 AgJ	52,52 J	52,83 J
0,0446 $PbSO_4$	28,85 Pb	28,75 Pb
0,0268 Cs_2SO_4	18,63 Cs	18,42 Cs

Nachprüfung:

Einwaage: 0,0225 g.

0,0220 AgJ	52,85 J	52,83 J.

Aus der Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den für $CsPbJ_3$ berechneten ist zu schließen, daß die Verbindung dieser Zusammensetzung entspricht.

Bei Versuchen, das Cäsium durch Rubidium — bei sonst gleicher Ausführung der Reaktion — zu ersetzen, wurde in keinem Falle ein sichtbares Reaktionsprodukt beobachtet; Cäsium ist hier also *nicht* durch Rubidium vertretbar. Diese Feststellung ist wichtig, weil sich darauf ein qualitativer Nachweis von Cäsium neben Rubidium durch Umkehrung der Reaktion gründen läßt.

Die Größe der Kristalle ist von der Menge der Probesubstanz abhängig; es wurden Kristalle von 30 bis 600 μ beobachtet, durchschnittlich von 60 bis 100μ.

Als *Erfassungsgrenze* wurden 0,01 γ Pb, als *Grenzkonzentration* 0,01 γ Pb/0,001 ccm = 1 : 100000 ermittelt.

Das $CsPbJ_3$ ist außerordentlich empfindlich gegen Wasser; so nehmen die Kristalle bei Zusatz von Wasser bald eine rostgelbe Farbe an, werden körnig und unansehnlich, gleichzeitig lassen sich gelbe Blättchen von PbJ_2 beobachten.

Zur Feststellung, ob und in welcher Weise die obige Reaktion durch andere Kationen gestört wird, wurde das Verhalten der analytisch in Frage kommenden Kationen[1]

[1] Geprüft wurden: As(III), Sb(III), Sn(II,IV), Bi, Hg(II), Cu, Cd, Co, Ni, Fe(II,III), Au, Cr, Al, Mn, Zn, UO_2, Tl, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, NH_4, Rb, Li, Na.

1. gegen das Reagens ($Cs^{\cdot} + J'$),
2. im Gemisch mit Blei-Ion gegen ($Cs^{\cdot} + J'$)

untersucht. Es wurde dabei stets so vorgegangen, daß zuerst das Kaliumjodid in steigender Menge zugesetzt wurde, sodann Cäsiumchlorid. Es war von vornherein zu vermuten, daß die meisten Metalle der Zinn- und Kupfergruppe durch Bildung farbiger Jodide stören würden. Es ergab sich:

Ag und Hg(II): stören nicht; ihre Jodide lösen sich in überschüssigem Kaliumjodid und reagieren nicht mit Cäsiumchlorid, so daß die $CsPbJ_3$-Kristalle gut erkennbar sind.

Tl(I): stört einigermaßen; die $CsPbJ_3$-Kristalle sind jedoch deutlich neben den gelben klumpigen TlJ-Flöckchen zu erkennen.

Bi bzw. Sb: stören sehr durch Bildung von Cs_2BiJ_5 und Cs_2SbJ_5 (beides mehr oder weniger orangefarbene bis rote hexagonale Blättchen), zwischen denen die Nadeln des $CsPbJ_3$ gar nicht oder nur sehr schwer zu erkennen sind. (Über Abtrennung des Bleies vgl. weiter unten.)

Cu: stört. Bei Zusatz von Kaliumjodid erfolgt sofort Braunfärbung (abgeschiedenes, in überschüssigem Kaliumjodid gelöstes Jod) und Bildung eines gelblichen amorphen Niederschlages (Cuprojodid), der sich nicht in überschüssigem Kaliumjodid löst. Bei Zusatz von Cäsiumchlorid erfolgt allmählich Bildung von schräg abgeschnittenen farblosen Brettchen; außerdem wurden öfters winzige schwarze hexagonale Blättchen und rotbraune Nadeln beobachtet. In verdünnteren Lösungen wurden die genannten Kristallformen zwar nicht wahrgenommen, und die grünen $CsPbJ_3$-Nadeln waren wohl in der bräunlichen Lösung erkennbar; der Nachweis des Bleies neben Kupfer ist jedoch in der angegebenen Weise ohne Trennung (s. später) nicht zu empfehlen.

Sn(II) und Sn(IV): stören ebenfalls stark. Das Vorhandensein von Zinn-Ionen ist schon bei Zugabe von Kalium zur zinnhaltigen Lösung erkennbar. Das Aussehen der auftretenden Erscheinungen ist jedoch sehr von der Konzentration der zinnhaltigen Lösung abhängig. Ist diese stark konzentriert, so tritt schon bei Zugabe von festem Kaliumjodid sofort eine flockige weiße Trübung auf (in durchfallendem Lichte bräunlich) und es bilden sich rasch, meist vom Rande des Tropfens ausgehend, graugrüne dichte Nadelbüschel aus schlanken Nadeln, die unter Umständen zu beträchtlicher Länge (bis zu 2 mm beobachtet) anwachsen können. Manchmal wurden auch feurig-orangerote dichte Nadelpolster beobachtet (SnJ_2?), die bei Zusatz von mehr Kaliumjodid in die grünlichen Nadeln übergingen, ferner hexagonale goldgelbe Blättchen, die in ihrem Kristallhabitus und optischen Verhalten (optisch einachsig und negativ) völlig denen

von Bleijodid glichen. Im Überschuß von Kaliumjodid schien teilweise Lösung der grünen Nadeln einzutreten; bei nunmehrigem Zusatz von Cäsiumchlorid erschienen plötzlich neue Nadelbüschel von der gleichen Form wie die des $CsPbJ_3$, aber von mehr sattgrasgrüner Farbe. Außerdem wurden stets winzige schwarze Körnchen, Kreuzchen, Büschel, Dendriten beobachtet, die vereinzelt allmählich zu vier- und sechsseitigen Körpern auswuchsen. Sie wurden im auffallenden Licht als Oktaeder erkannt. Es ist selbstverständlich ausgeschlossen, die Nadeln von $CsPbJ_3$ zwischen den beschriebenen grünen Büscheln der Zinnverbindung zu erkennen. (Über Trennung des Bleies von Zinn s. weiter unten.) Liegt eine stark verdünnte Zinnsalzlösung vor, dann fällt bei Zusatz von KJ + CsCl nur ein weißer, schleimiger Niederschlag (Zinnoxyjodid?) aus, der bei vorhandenem Blei die Bildung der $CsPbJ_3$-Kristalle in den meisten Fällen verhindert. Es bleibt nachzuprüfen, ob sich die beschriebene Reaktion (bei Zugabe von Kaliumjodid zur konzentrierten Lösung: Bildung der grünen Nadelbüschel, und bei darauffolgendem Zusatz von Cäsiumchlorid Auftreten der winzigen schwarzen Oktaeder) zum Mikronachweis von Zinn eignet.

Versuche, die einander sehr ähnlichen Kristalle der Blei- und Zinnverbindung nach Räuchern mit Schwefelwasserstoff durch die verschiedene Färbung ihrer Sulfide zu unterscheiden, führten nicht zum Ziel, weil die Farbunterschiede zu gering waren. Als einziger Unterschied der beiden Cäsium-Jod-Verbindungen ist das Verhalten bei Zusatz von Wasser und Erwärmen über der Mikroflamme zu erwähnen: Die Zinnverbindung hydrolysiert völlig unter Zurücklassung eines weißen amorphen Niederschlages. Die $CsPbJ_3$-Verbindung behält eine Zeitlang ihre Form bei, nimmt aber eine rostige Färbung an. Diese Reaktion ist jedoch kaum zur Erkennung von Blei neben Zinn brauchbar. Etwas bessere Resultate brachte mehrmaliges Abrauchen einer Zinn- + Blei-Ionen enthaltenden Lösung mit konzentrierter Salpetersäure, wodurch das Zinn-Ion in unlösliche Zinnsäure verwandelt wurde. Aber auch dieser Weg erwies sich als sehr unzuverlässig. In manchen Fällen mißlang der Nachweis des Bleies, wahrscheinlich, weil die festgetrockneten Schollen der Zinnsäure das Blei-Ion fest umschlossen. Dagegen war es gut möglich, in Zinn-Blei-Legierungen (z. B. Lötzinn) nach Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure das Blei neben der gebildeten Zinnsäure nachzuweisen.

In einem Gemisch von Gold- und Blei-Ionen traten mit CsCl + KJ zwar auch kleine schwarze Oktaeder ($CsAuJ_4$[1]) meist zu Kreuzchen vereinigt auf, neben denen jedoch die Nadeln des $CsPbJ_3$ deutlich zu erkennen waren.

[1] Vgl. *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, Tafel 7, Bild 5 ($CsAuJ_4$). Leipzig 1934.

Mit allen übrigen untersuchten Kationen (nämlich As(III), Cd, Fe(II, III), Ni, Co, Cr, Al, Mn, Zn, Au, UO_2, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, NH_4, Rb, Li) wurden keine Störungen beobachtet.

Für eine Trennung des Bleies von den störenden Kationen Antimon, Zinn, Wismut, Kupfer wurden folgende Wege gefunden:

1. Abrauchen des eingedampften Gemisches mit Schwefelsäure, Auswaschen des ausgefallenen Bleisulfats und Weiterbehandlung wie eingangs beschrieben.

2. Durch Aufkochen der mit etwas Ammonacetat versetzten schwach salzsauren Lösung nach Zusatz von Natriumthiosulfatlösung (dabei fallen Antimon, Wismut, Kupfer, Zinn als Sulfide aus, während Blei durch das Ammonacetat organokomplex in Lösung gehalten wird). Abfiltrieren und Weiterbehandlung wie oben beschrieben.

Bleiphosphat reagiert in neutraler Lösung nicht mit KJ + CsCl, wohl aber in schwach salzsaurer.

Die Reaktion läßt sich zum Nachweis von Cäsium neben Rubidium, Kalium und Natrium umkehren ($Cs^{\cdot}$ + $KPbJ_3$-Lösung → $CsPbJ_3$).

Ausführung der Reaktion.

Um eine konzentrierte Lösung zu erhalten, verdampft man zunächst einen Tropfen der Probelösung auf dem Objektträger zur Trockne und bedeckt den Rückstand mit einem Tropfen warmen Wassers — in gleicher Weise ist mit zu identifizierendem Bleisulfat zu verfahren —; bei Anwesenheit von Phosphaten ist ein eben zur Auflösung ausreichendes Tröpfchen verdünnter Salzsäure zuzufügen. Nach völliger Auflösung wird ein größeres Kriställchen festen Kaliumjodids zugegeben und bei 50- bis 100facher Vergrößerung beobachtet. Bei Vorhandensein von Blei bilden sich rasch eine Menge sehr kleiner goldgelber, sechsseitiger Blättchen (PbJ_2), die sich bald mit überschüssiger Kaliumjodidlösung zu grau erscheinenden Nadelbüscheln ($KPbJ_3$) umsetzen und schließlich völlig lösen. (Nötigenfalls gibt man etwas mehr festes Kaliumjodid bis zur Auflösung zu.) Nun stäubt man vorsichtig einige Körnchen feinstzermahlenen Cäsiumchlorids auf den Tropfen. Je nach der Menge des vorhandenen Bleies bilden sich sofort oder nach einigen Sekunden an den Cäsiumchlorid-Kriställchen die eingangs beschriebenen grüngelben Nadelbüschel oder schlanken Einzelnadeln (s. Abb. 1, 2), die zwischen gekreuzten Nikols gerade Auslöschung zeigen. Durch das Auftreten solcher Kristalle ist die Anwesenheit von Blei erwiesen.

Bei der Ausführung der Reaktion ist folgendes zu beachten: Die gegebenenfalls vorhandenen, die Reaktion störenden Kationen können bereits beim Zusatz von Kaliumjodid zum Probetropfen erkannt werden, wie folgt:

Ag: bildet einen käsigen gelblichen Niederschlag.
Hg(II): bildet einen roten feinkristallinen Niederschlag.
} Beide lösen sich in überschüssigem Kaliumjodid und stören nicht weiter.

Tl(I): bildet einen zitronengelben, flockigen Niederschlag (unlöslich in überschüssigem Kaliumjodid), dazwischen lassen sich die Nadeln des $CsPbJ_3$ gut erkennen.

Sb bzw. Bi: Ein anfänglich ausgefallener gelblicher Niederschlag löst sich rasch in überschüssigem Kaliumjodid zu einer gelben Lösung. Bei Zusatz von Cäsiumchlorid bilden sich rote sechsseitige Blättchen (Cs_2BiJ_5 oder Cs_2SbJ_5).

Cu: Die Lösung färbt sich bräunlich; es fällt ein gelblicher krümeliger, in überschüssigem Kaliumjodid unlöslicher Niederschlag aus.

Sn: Neben einer geringen Menge eines weißen Niederschlages bilden sich bald dichte graugrüne, zuweilen orangefarbene dichte Büschel aus langen schlanken Nadeln, teilweise in überschüssiger Kaliumjodidlösung löslich. Zusatz von Cäsiumchlorid bewirkt Neubildung von grasgrünen Nadelbüscheln und winzigen schwarzen Körnchen (Oktaeder).

Ist Antimon, Wismut, Zinn oder Kupfer vorhanden, muß das Blei nach einem der beiden folgenden Verfahren abgetrennt werden:

1. Ein Tropfen der Probelösung wird in der Vertiefung eines hohlgeschliffenen Objektträgers oder in einem Mikroschälchen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure über der Mikroflamme bis zum Auftreten der weißen Schwefeltrioxyddämpfe erhitzt. Nach Abkühlung wird mit etwas Wasser verdünnt und dabei ausgefallenes Bleisulfat durch vorsichtiges Umschwenken in der Vertiefung angereichert. Dieses wird wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit reinem Wasser durch Absaugen mit Filtrierpapier nachgewaschen. Dabei lassen sich zwar geringe Verluste an Bleisulfat nicht vermeiden; doch haftet stets genügend Bleisulfat am Glase, um damit die vorstehend beschriebene Reaktion mit KJ + CsCl ausführen zu können.

2. Etwa 8 ccm Lösung werden mit 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 3 Tropfen 10%iger wäßriger Ammonacetatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man eine Lösung eines 2 bis 3 mm langen Kriställchens Natriumthiosulfat[1] in 2 ccm Wasser und läßt die siedende Lösung bis etwa zur Hälfte verdampfen; dabei scheiden sich die störenden Metalle bald als braune oder schwarze Sulfide ab. Die überstehende Lösung muß unter allen Umständen farblos und klar aussehen. Man läßt den Niederschlag gut absitzen, entnimmt der überstehenden Lösung,

[1] Die bekannten monoklinen Säulchen.

die das Blei organokomplex gebunden enthält, mit einer Mikropipette einen Tropfen und verfährt nun weiter mit KJ + CsCl wie oben angegeben.

Zusammenfassung.

Es wird eine Reaktion beschrieben, mit deren Hilfe Blei-Ionen in geringsten Mengen durch Umsetzung mit KJ + CsCl als $CsPbJ_3$ identifiziert werden können: Nadelbüschel oder Einzelkristalle aus schlanken, gelbgrünen Nadeln mit gerader Auslöschung; Kristallsystem: rhombisch; optischer Charakter: positiv. Die Reaktion gelingt in gleicher Weise ohne Schwierigkeit bei Bleisulfat ohne vorherigen Aufschluß. Antimon, Wismut, Kupfer, Zinn stören. Die Störungen und ihre nach zwei Verfahren mögliche Beseitigung, wobei das Blei abgetrennt und einwandfrei identifiziert werden kann, werden besprochen.

Erfassungsgrenze: 0,01 γ Pb;

Grenzkonzentration: 0,01 γ Pb/0,001 ccm = 1 : 100000.

Die Reaktion läßt sich zum Nachweis von Cäsium neben Kalium, Rubidium, Natrium umkehren.

Summary *(L)*

A reaction is described leading to the identification of very small quantities of lead ions as $CsPbI_3$ through the action of KI + CsCl: Needle bushes or long thin isolated cristals of yellow green needles showing straight extinction. They belong to the rhomboidal system and are optically positive.

The reaction succeeds equally well, without the least difficulty, with $PbSO_4$ without any preliminary decomposition.

Antimony, bismuth, copper, tin disturb; this perturbation is discussed as well as the way to master the difficulty in two different manners, after which lead is separated and identified.

Limit of identification: 0,01 γ Pb; *limiting concentration:* 0,01 γ Pb per 0,001 ml. or 1 : 100 000.

This reaction serves as well to the caracterisation of cesium, in presence of potassium, rubidium, and sodium.

Résumé *(W)*.

On décrit une réaction par laquelle les ions «plomb», pris en quantité minime, sont identifiés sous forme de $CsPbI_3$, ceci par réaction avec KI + CsCl; ces cristaux se présentent en amas d'aiguilles ou en cristaux isolés, aiguilles minces, jaune-vert, d'extinction droite; système cristallin: orthorhombique; caractère optique, positif. La réaction réussit de la même facon et sans difficulté avec le sulfate de plomb, sans traitement préalable; l'antimoine, le bismuth, le cuivre, le zinc gènent. Il est fait mention de deux procédés où le plomb peut être séparé et identifié pour lui-même et qui permettent d'obvier aux difficultés signalées ci-dessus.

Limite de perceptibilité: 0,01 γ Pb;

Limite de dilution: 0,01 γ Pb/0,001 ccm = 1 : 100000.

La réaction peut servir inversement pour l'identification du Césium à côté de Potassium, de Rubidium et de Sodium.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley

Quantitative Drop Analysis. XI. Determination of Lactic Acid[1]

By

R. M. McCready, H. K. Mitchell and P. L. Kirk

With 1 figure

(Received, July 25, 1939)

The common methods for determination of lactic acid, based on its oxidation to acetaldehyde and the determination of the latter,[2,3] have been applicable to samples containing about 0,1 mg., though some techniques can be used with smaller quantities. Accurate methods for the determination of microgram quantities such as might be obtainable from finger blood samples have until recently been lacking. *H. F. Miller* and *J. A. Muntz*[4] have developed a very sensitive colorimetric microgram procedure, with an optimum range of 2 to 10 γ of lactic acid.

Since the basic techniques necessary in the performance of the usual volumetric procedures, including distillation,[5] titration,[6] deproteinization,[7] etc., have been developed for drop scale application; they were adapted to the lactic acid determination and are here reported.

Experimental Part

The procedure described followed closely the basic method of *T. E. Friedmann, M. Cotonio*, and *P. A. Shaffer*.[2] The lactic acid was oxidized to acetaldehyde by boiling with an acid solution of potassium permanganate in the presence of manganous salts. The acetaldehyde was aerated and distilled past a reflux condenser into a sodium bisulfite solution. The excess of the bisulfite was removed with iodine solution and the

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] *T. E. Friedmann, M. Cotonio,* and *P. A. Shaffer,* J. biol. Chemistry **73,** 335 (1927).

[3] *T. E. Friedmann* and *J. B. Graeser,* J. biol. Chemistry **100,** 291 (1933).

[4] *H. F. Miller* and *J. A. Muntz,* J. biol. Chemistry **126,** 413 (1938).

[5] *P. L. Kirk,* Mikrochemie **16,** 13 (1934).

[6] *P. L. Kirk,* Mikrochemie **14,** 1 (1933).

[7] *G. E. Gibbs* and *P. L. Kirk,* Mikrochemie **16,** 25 (1934).

bisulfite combined with aldehyde was determined by iodine titration after it had been liberated from the complex by mean sof sodium bicarbonate.

Apparatus

The burette, pipettes, burners and miscellaneous apparatus were those previously described (see footnote 6, p. 23). The distillation apparatus, shown in Figure 1, was a modification of one described previously for *Kjeldahl* nitrogen distillations on the drop scale (see footnote 5, p. 23). *A* is a bulb of about 8 ml. capacity through which is sealed an aeration tube containing a ball and socket ground glass joint *a*. Air, previously washed by bubbling through strong sodium hydroxide solution, enters under a very slight pressure through tube *b*. The latter carries a closed rubber bulb *B* of 10 ml. capacity on one sidearm and on another arm, a tube *c* with a rubber tube and pinch clamp which can be opened to the atmosphere. *C* is a capillary filling tube, *D* an internal reflux condenser, and *E* an absorption receiver with a bulb trap *d* to prevent the sucking back of liquid.

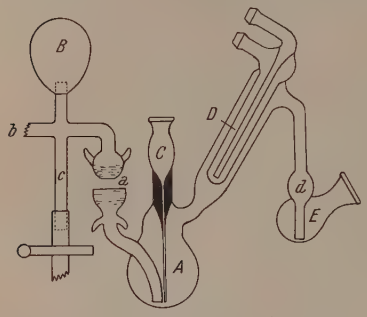

Fig. 1. Distillation Apparatus ($^1/_3$ of actual size)

Solutions

1. *Standard lithium lactate* solution containing 0,0375 g. per 100 ml., i. e., 0,35 γ lactic acid per 1 λ of solution. The solid lithium lactate was made by adding solid lithium carbonate to a strong lactic acid solution at boiling temperature. Additions were stopped when phenol red turned red. Four volumes of 95% alcohol were added to the mixture and the solid filtered off and recrystallized from water at 0° C. The crystals were dried at 100° C.

2. *Standard potassium iodate* solution, exactly 0,0100 *N*, was made by weighing the required amount of iodate.

3. *Standard sodium thiosulfate* solution, about 0,01 *N*, was standardized iodimetrically against the standard potassium iodate solution, using a 10 ml. burette.

4. *Standard iodine—potassium iodide* solution, about 0,01 *N*, was standardized against the sodium thiosulfate solution using a capillary burette and performing the titration in the receiver of the lactic acid apparatus, so as to duplicate the endpoint appearance. The iodine solution was used in the burette as the titrating solution.

5. *Potassium permanganate* solution, approximately 0,04 *M*.

6. *Sodium bicarbonate* solution, saturated at room temperature.

7. *Iodine—potassium iodide* solution was approximately 0,05 *M* in iodine and contained as little potassium iodide as possible, the idea being to avoid the formation of a purple rather than a blue endpoint.

8. *Sodium bisulfite* solution, about 0,1 *M*. This must be made fresh each week.

9. *Catalyst* solution was prepared by adding 10 g. manganous sulfate to 2,5 ml. of 85% orthophosphoric acid and diluting to 100 ml.

10. *Starch* solution, 0,5%, was made fresh every second day.

11. *Zinc sulfate* solution was made by dissolving 10 g. of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ and diluting with water to 100 ml.

12. *Sodium hydroxide* solution, 0,50 *N*.

13. *Copper sulfate* solution was made by dissolving 10 g. of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and diluting with water to 100 ml.

14. *Calcium hydroxide* suspension was made by suspending 5 g. of calcium hydroxide in 100 ml. of water.

Procedure

Using the usual drop scale technique (see footnote 6, p. 23), the sample containing lactic acid or lactate was pipetted, with rinsing, into the oxidation bulb. About 100 λ of catalyst solution was added. These solutions were washed into the bulb with 2 or 3 ml. of water, filling the bulb about one half full. Enough distilled water was run into the absorption bulb to cover the delivery tube. Then aeration was started and adjusted to the rate of one bubble per second through the absorption bulb. The air was washed by bubbling it through strong sodium hydroxide solution before introduction into the apparatus. The contents of the oxidation bulb were heated with a glass tipped microburner having a flame not over $^1/_2$ inch high. Thus less than one inch of the tube was used for refluxing the boiling liquid. As soon as the contents of the oxidation bulb were boiling and refluxing smoothly, about 50 λ of 0,1 *M* sodium bisulfite solution was added to the absorption receiver, bringing the volume to slightly less than one half capacity. Immediately, about 90 λ of 0,04 *M* potassium permanganate were added to the capillary cup and run into the oxidation bulb during a period of about 20 seconds. The combined distillation and aeration were carried out for about 10 minutes, after which the flame was removed and the aeration was continued to prevent sucking back of the contents of the absorption bulb. To the latter was then added 50 λ of 0,5 per cent starch solution. The excess sodium bisulfite was destroyed by the addition of 0,05 *M* iodine—potassium iodide solution delivered from a pipette until the starch was colored blue. Aeration was then stopped and the necessary stirring was brought about by alternately

squeezing and releasing the rubber bulb *B*. Stirring was continued slowly and more or less continuously throughout the addition of all subsequent reagents including the titration. With a capillary pipette, 0,01 *N* sodium thiosulfate was carefully added until the blue color was just completely destroyed. The tip of the burette filled with standard 0,01 *N* iodine—potassium iodide solution was then inserted and the solution titrated to the first distinct blue. This was viewed with illumination from directly above, and with a piece of soft unglazed paper or cotton behind the bulb for a background. The burette was read at this point, and about 100 λ of saturated sodium bicarbonate was added to the solution in the absorption bulb in order to decompose the aldehyde-bisulfite complex. The titration with standard iodine was started immediately and continued until a faint but distinct blue was obtained, lasting for about 30 seconds. The burette reading was again taken and the initial reading subtracted. From the difference was subtracted the blank, which amounted to about 0,6 λ of standard iodine solution, and the remainder was converted to lactic acid equivalents.

Throughout the determination, only the sample and the standard iodine solution needed careful measurement, the other solutions being added in an approximate manner. A high rate of addition of the potassium permanganate solution had no effect on the oxidation except to cause a rapid initial release of acetaldehyde which was then not always completely absorbed. A slow rate of bubbling (1 bubble per second) assisted in counteracting this effect, and also prevented sweeping of any of the oxidizing mixture past the condenser. The necessity of correcting for a blank was not caused by any impurity present in the reagents, but by the fact that the endpoint color of the starch—iodine did not appear at quite the same point in slightly acid and basic solutions, a factor which does not appear to have been noted in previous publications on the determination of lactic acid.

Method for Blood Analysis

A 100 λ sample of blood or serum was measured with a capillary pipette into a small centrifuge cone calibrated to contain 2 ml. The pipette was rinsed into the cone with 2 fillings of distilled water, followed by one filling of 10% zinc sulfate solution. The latter was stirred in with a small glass rod, and then one pipette-full of 0,50 *N* sodium hydroxide was added. The mixture was stirred again to complete the precipitation of the proteins. The sugar was then removed by addition of 100 λ of 10% copper sulfate solution, followed by 100 λ of 5% calcium hydroxide suspension. The mixture was again thoroughly stirred and diluted to 2 ml. with distilled water. The combined precipitate was removed by centrifuging for about 15 minutes until completely packed. Aliquots of

the resulting clear solution were taken so as to contain between 5 and 20 γ of lactic acid. Fresh normal blood required a sample of about 1 ml. while smaller samples were used with bloods that were high in lactic acid content. The aliquot sample taken after deproteinization was introduced into the apparatus and run as described for simple lactate solutions.

An alternative deproteinization technique which was developed during the course of this work but in connection with another investigation was also used and yielded results practically identical with the one described. The alternative method consisted of deproteinization in a calibrated 2 ml. volumetric flask, using the same reagents and quantities as above. This was followed by filtration through a specially designed small filter, the details of which will be published elsewhere. The filtration method was somewhat faster and used less equipment than the centrifuge method.

Table I. Analysis of Known Lithium Lactate Solutions

Lactic acid taken γ	*Lactic acid found* γ	*Recovery* %	*Lactic acid taken* γ	*Lactic acid found* γ	*Recovery* %
28,85	29,5	102,5	4,9	4,7	98
	27,8	96,5		5,0	102
	28,4	98,5		4,9	100
	28,2	98,0		5,0	102
	28,9	100,0		4,8	98
19,6	19,8	101	2,45	2,40	98
	19,8	101		2,37	97
	19,9	102		2,28	93
	19,9	102		2,33	95
	18,9	96	1,22	1,00	82
9,8	9,1	93		1,24	102
	9,4	96		1,37	112
	9,4	96		1,03	84
	9,3	95		1,17	96
	10,3	105		1,40	115
				1,15	94

Recovery on an average 98,4%

Considerable work was done in an attempt to extract the lactic acid with ether in a micro Soxhlet extractor. The results were not satisfactory, though the concentrating of the lactic acid by this procedure was very helpful with very dilute solutions. In no case was quantitative recovery obtained in a reasonable time of extraction.

Results

Samples of lithium lactate solution of known strength were chosen to contain from 1,22 to 28,85 γ of lactic acid and analysed by the procedure given. The results are shown in Table I. It is noteworthy that the

average recoveries obtained with these known solutions were not inferior to those obtained by the usual macro methods except in the case of the very lowest amounts. The variability between individual determinations was also not greater than usual.

Table II. Analysis of Lactic Acid in Blood

Sample 100 λ blood taken	*Lactic acid found*		*Deviation from average*
	γ	γ/100 λ	%
Human I. Resting, normal whole blood. 1 ml. aliquot of filtrate.	5,7	11,4	+ 2,2
	5,4	10,8	— 3,1
	5,6	11,2	+ 0,4
	5,6	11,2	+ 0,4
Human I. Whole blood after running up 5 flights of stairs. 1 ml. aliquot of filtrate.	23,4	46,8	— 1,0
	23,7	47,4	+ 0,2
	24,0	48,0	+ 1,5
	23,5	47,0	— 0,6
Human II. Resting diabetic plasma. 1 ml. aliquot of filtrate.	14,6	29,2	— 0,3
	15,1	30,2	+ 3,0
	14,5	29,0	— 1,0
	14,4	28,8	— 1,7
Rabbit I. Old serum, not sterile or preserved. 250 λ aliquot of filtrate.	16,9	135,4	+ 1,2
	16,7	133,5	— 0,2
	17,0	136,0	+ 1,6
	16,3	130,3	— 2,6
Dog I. Sterile plasma with NaF added to prevent glycolysis. 1 ml. aliquot of filtrate.	10,5	21,0	+ 2,2
	10,2	20,4	— 0,7
	10,0	20,0	— 2,7
	10,4	20,8	+ 1,2
Dog I. As above, but using filtration method of deproteinizing.	10,5	21,0	+ 1,0
	10,25	20,5	— 1,4
	10,15	20,3	— 2,4
	10,7	21,4	+ 2,9

Blood from various sources was analysed and in some cases known amounts of lactate were added. In all cases the sample was chosen to contain from 5 to 20 γ of lactic acid. The blood sample taken for deproteinization was in all cases 100 λ. The results of these analyses are shown in Tables II and III. The reproducibility of the results and the recovery of added lactate were found to be satisfactory. It appears that the accuracy of this analytical method for blood can be claimed to be about the same as the macro methods of which it is a modification. Interference from sugars, organic acids, and other materials which yield bisulfite-binding compounds on oxidation was eliminated in the usual way, and

the efficiency of the elimination is probably the same as in macro procedures which utilize the same method for the removal of protein and sugar.

Table III. Recovery of Lactate Added to Blood
Dog I. 100 λ 1 : 20 filtrate =○= 10,25 γ lactic acid

Added lactate γ lactic acid	*Total lactic acid γ*	*Lactic acid found γ*	*Recovery %*
9,8	20,05	19,3	96
		19,1	95
		20,3	101
		19,7	98
		19,3	96
2,45	12,7	12,0	94
		12,1	95
		12,7	100
		12,5	98
		12,3	97
Same as above, but using filtration method of deproteinization			
9,8	20,05	19,0	95
		19,4	97
		20,3	101
		19,0	95
		19,8	99

Summary

A drop-scale modification of the common volumetric lactic acid method is described. Samples containing from 1,22 to 28,85 γ of lactic acid were analysed in simple solutions and in various blood samples. The accuracy of the method was usually about the same as in the macro procedure.

Zusammenfassung.

Eine Abänderung der gewöhnlichen volumetrischen Bestimmungsmethode der Milchsäure wurde für den Maßstab der „Analyse in einem Tropfen" ausgearbeitet. Es wurden Proben, die 1,22 bis 28,85 γ Milchsäure enthielten, in einfachen Lösungen analysiert, ebenso auch entsprechende Blutproben. Die Genauigkeit der Methode war in der Regel die gleiche, wie sie bei dem makroanalytischen Verfahren erreicht zu werden pflegt.

Résumé *(I).*

La méthode courante de détermination volumétrique de l'acide lactique, a été modifiée en vue de son utilisation à l'échelle d'une goutte.

Des prises de 1,22 à 28,85 gamma d'acide lactique ont été analysées en solution dans divers échantillons de sang.

La sensibilité de cette nouvelle méthode atteint habituellement celle des macrodéterminations.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke.*

Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Zirkonen im Hinblick auf die geologische Zeitmessung.

Von

F. Hecht und F. Korkisch.

(Eingelangt am 10. August 1939.)

Einige frühere am hiesigen Institut ausgeführte Arbeiten[1] hatten sich mit der Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in schwach radioaktiven Mineralien zum Zwecke „geologischer Zeitmessung" befaßt. Das Prinzip dieser Methode darf als bekannt vorausgesetzt werden: durch den Atomzerfall von Uran und Thorium entstehen im Laufe der geologischen Perioden „radiogene" Bleiisotope, nämlich RaG, AcD und ThD. Durch die chemische Analyse werden die Prozentgehalte primär entstandener uran- bzw. thoriumhaltiger Mineralien an diesen beiden Elementen sowie an Bleiisotopengemisch ermittelt. Da die Zerfallsgeschwindigkeiten von Uran und Thorium (sowie Actinium) bekannt sind, ist es auf Grund dieser Daten möglich, das wahrscheinliche Alter solcher Mineralien annähernd zu berechnen, vorausgesetzt, daß durch Ermittlung des Atomgewichtes oder durch massenspektrographische Isotopenbestimmung die isotopische Zusammensetzung des Bleies aufgeklärt wird. Fehlt eine solche Isotopenbestimmung aus irgendeinem Grunde, so ist das Alter des Minerals nur unter der Voraussetzung berechenbar, daß dem vorhandenen Blei kein gewöhnliches Blei („plumbum commune") beigemengt und infolgedessen die Gesamtmenge radioaktiven Ursprunges ist. Ob auch sekundäre Uran- und Thoriummineralien zur geologischen Zeitmessung herangezogen werden können, mit anderen Worten, ob auch in diesem Falle aus dem Verhältnis des Bleies zum Uran und Thorium (dem sog. „Bleiverhältnis" bzw. der „ratio" der angelsächsischen Literatur) auf eine reales Alter geschlossen werden kann, ist heute noch nicht geklärt, dürfte aber eher unwahrscheinlich sein.

In den erwähnten Arbeiten von *E. Kroupa* und *F. Hecht* bzw. von *E. Kroupa* ist ausgeführt, daß die für die geologische Zeitmessung ge-

[1] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 181 (1938). — *E. Kroupa*, Mikrochemie **27**, 165 (1939).

eigneten Mineralien an den einzelnen Fundorten häufig nur in geringen Mengen auftreten und daher ein kostbares Material darstellen, so daß das Ziel berechtigt erscheint, mit möglichst geringen Mineralmengen bei der chemischen Analyse das Auslangen zu finden. Bei uran-, thorium- und bleiarmen Mineralien, wie z. B. Monaziten, Allaniten, Zirkonen, ist daher eine Kombination von Makro- und Mikromethoden am Platze, denn für reine Mikroanalyse[1] sind die Gehalte dieser Mineralien zumindest an Blei und Uran, aber auch teilweise an Thorium weitaus zu gering, kommen doch diese Elemente in der Regel nur im Betrage von Hundertstel- bis höchstens Zehntelprozenten darin vor. Lediglich der Thoriumgehalt erreicht bei Monaziten und Allaniten höhere Werte, die eine rein makroanalytische Bestimmung ermöglichen. In Zirkonen hingegen ist auch an Thorium nur sehr wenig, nämlich Hundertstel- bis Zehntelprozente, enthalten. Es lag daher nahe, wie im Falle der erwähnten früheren Arbeiten auch für „künstliche Gemische", die in der chemischen Zusammensetzung natürlichen Zirkonen entsprachen, Analysenmethoden auszuarbeiten, bei denen in einer einzigen Einwaage von etwa 1 g alle drei interessierenden Elemente — bei mikroanalytischer Endbestimmung — ermittelt werden könnten. Die folgende Arbeit hat dieses Thema zum Gegenstande, berücksichtigt aber außerdem noch die Analyse einer uranreicheren Varietät der Zirkone, nämlich des Cyrtolits.

Die Schwierigkeit des Problems der Bestimmung derartig geringer Nebenmengen macht es erklärlich, daß die dabei verwendeten Methoden im hohen Grade Reinigungs- oder Anreicherungsoperationen darstellen und infolgedessen der endgültige Analysengang unvermeidlicherweise langwierig und mühevoll ausfällt. Es soll an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen werden, daß eine Ausarbeitung der analytischen Methoden an Hand „künstlicher Gemische" u. a. auch deshalb erfolgen muß, weil im Hinblick auf die Bedeutung des Problems der geologischen Zeitmessung eine genaue Kontrolle der erreichbaren Genauigkeit unerläßlich ist, zumal über diese in Geologenkreisen bisher vielfach keine richtigen Vorstellungen herrschen.

I. Vorversuche.

A. Aufschlußmethoden.

Eine Reihe von Autoren hat sich mit der Analyse von Zirkonen befaßt und dabei verschiedene Verfahren vorgeschlagen, dieses Mineral in Lösung zu bringen bzw. aufzuschließen. *G. F. Lundell* und *H. B. Knowles*[2] geben eine Zusammenstellung der gebräuchlichsten Aufschlußmethoden. Sie sprechen sich gegen die Anwendung der Soda- oder Bi-

[1] Unter Anwendung von Mikroeinwaagen.

[2] *G. F. Lundell* und *H. B. Knowles*, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1439 (1920).

sulfatschmelze aus, da beide zu keinem vollständigen Aufschluß führen. Ebenso halten sie den Erfolg einer Schmelze mit einem Gemisch von Kaliumbisulfat und Kaliumfluorid für unsicher, da bei den erforderlichen Temperaturen bereits etwas Zirkoniumfluorid flüchtig sein soll. Dies stört allerdings nur bei solchen Analysen, bei denen auch das Element Zirkonium bestimmt wird. Obwohl *Lundell* und *Knowles* die Natriumperoxydschmelze als die am sichersten wirksame bezeichnen, bevorzugen sie für die praktische Anwendung eine Boraxschmelze. Durch diese wird vermieden, daß infolge des Aufschlusses das Material des Tiegels allzu stark angegriffen wird, da eine Boraxschmelze im Platintiegel ausgeführt werden kann. Dieser Ansicht schließt sich auch *R. B. Moore*[1] an. Es läßt sich jedoch auch mit Hilfe dieses Verfahrens nicht immer ein vollständiger Aufschluß erzielen, so daß man mit dem unaufgeschlossenen Rest die Operation wiederholen oder ihn mit Kaliumbisulfat aufschließen muß.

Bemerkenswert ist die Auflösung des Minerals mit Hilfe von Salzsäure, wie sie *M. F. Connor*[2] beschreibt. Nach seinen Angaben läßt sich Zirkonmineral durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure bis zu 95% in Lösung bringen, vorausgesetzt, daß die Substanz genügend fein gepulvert worden ist. Bei der Nachprüfung dieser Angaben gelang es uns zwar, das uns vorliegende Mineral (vgl. S. 61) weitgehend in Lösung zu bringen, wenngleich zu weniger als 95%, doch ist mit dem unaufgeschlossenen Rest noch eine Sodaschmelze auszuführen.

Wegen der unvollständigen Wirkung der genannten Aufschlußverfahren verwendet *O. B. Muench*[3] trotz der Verunreinigung durch mitaufgeschlossenes Tiegelmaterial dennoch die Natriumperoxydschmelze. Er bedient sich dabei eines Nickeltiegels.

Muenchs Angaben veranlaßten uns, gleichfalls als Aufschlußsubstanz Natriumperoxyd zu wählen. Da festgestellt wurde, daß bei der Bestimmung des Blei-, Thorium- und Urangehaltes der Zirkone Silbersalze analytisch keine allzu großen Schwierigkeiten bereiten, führten wir den Aufschluß im Silbertiegel durch.

In einem Berliner Porzellantiegel („C 1") wurden 20 ccm einer Bleinitratlösung, enthaltend 4,468 mg Blei,[4] hierauf eine wäßrige Lösung von 0,3 g Silbernitrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 10 ccm Wasser gelöst und das Silber mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure (1 : 1) ausgefällt. Auf dem Wasserbade wurde nun solange erhitzt, bis der Niederschlag zu-

[1] *R. B. Moore*, Die chemische Analyse seltener technischer Metalle. Leipzig 1927. S. 279.

[2] *M. F. Connor* in: *A. C. Lane*, Report of the Committee on the Measurement of Geologic Time. Washington 1933.

[3] *O. B. Muench*, Amer. J. Sci. (Silliman) [5] **25**, 487 (1933).

[4] Die Lösung wurde mikroanalytisch durch Bestimmung des Bleies als $PbSO_4$ eingestellt.

sammengeballt war, und hierauf die Flüssigkeit noch warm durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Platintiegel,[1] der zusammen mit einem Platinfilterstäbchen bei 600° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden war, abgesaugt. Das Platinfilterstäbchen wurde zunächst beiseite gestellt. Nach Zusatz von 4 Tropfen (etwa 0,15 ccm) konz. Schwefelsäure wurde die Lösung auf dem Wasserbade soweit als möglich eingedampft und hierauf unter Fächeln mit einem Brenner solange erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftraten. Nach dem Erkalten wurde mit 4 ccm Wasser verdünnt, mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und die Fällung über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde mittels des mitgewogenen Platinfilterstäbchens filtriert und der Niederschlag mehrmals mit je 0,5 ccm Waschflüssigkeit,[2] hierauf zweimal mit je 0,5 ccm Alkohol gewaschen, getrocknet, bei 600° erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.[3] Es wurde dabei folgendes Ergebnis erzielt:

Auswaage an $PbSO_4$ mg	Pb angewendet mg	Pb gefunden mg
6,519	4,468	4,452

Es zeigte sich also, daß Silber unter den gewählten Versuchsbedingungen vom Blei einwandfrei und ohne nennenswerte Bleiverluste getrennt werden kann. Spätere Versuche bewiesen, daß diese Silber-Blei-Trennung leicht in den Analysengang eingegliedert werden kann.

Die Anwendung der Natriumperoxydschmelze im Silbertiegel erwies sich demnach für den Aufschluß des Zirkonminerals als zweckmäßig.

B. Bestimmung des Urans.

1. *Verschiedene Methoden der Zirkonium-Uran-Trennung.*

Für die Abtrennung des Urans von den übrigen Bestandteilen, in erster Linie vom Zirkonium, standen einige Verfahren zur Auswahl, die überprüft werden sollten. *O. B. Muench* (s. Fußnote 3, S. 32), der ebenso wie wir die Analyse auf die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran beschränkt, trennt das Uran vom Zirkonium mittels Ammonphosphats in stark carbonathaltiger Lösung. Nach dreimaliger Trennung ist nach seinen Angaben der Zirkoniumniederschlag uranfrei. Es gelang uns jedoch nach dreimaliger Ausführung der Operation nicht, tatsächlich alles Uran vom Zirkonium zu trennen.

Weitere Versuche unsererseits hatten die Trennung von Uran und Zirkonium in ammoniakalischer Lösung mittels Ammoncarbonat zum Gegenstande. Auch bei öfterer Wiederholung dieser Trennung konnten wir stets im Zirkoniumhydroxydniederschlag noch Uran nachweisen.

Des weiteren prüften wir die Möglichkeit, die Trennung unter Anwendung von Hydroxylamin zu bewerkstelligen. Der Versuch wurde an einem Lösungsgemisch ausgeführt, das Zirkonium, Eisen, Aluminium und

[1] Vgl. *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 287 (1933).
[2] 1 ccm konz. Schwefelsäure + 25 ccm Wasser + 25 ccm Alkohol.
[3] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Mikrochemie **15**, 42 (1934).

Uran im Mengenverhältnis eines natürlichen Cyrtolits enthielt. Es gelang trotz mehrmaliger Trennung nicht, einen uranfreien Zirkoniumhydroxydniederschlag zu erhalten.

Die angeführten Mißerfolge sind darauf zurückzuführen, daß die erwähnten Zirkoniumniederschläge wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit einen nennenswerten Anteil des vorhandenen Urans einschließen. Dies wurde auch bei späteren Versuchen beobachtet. Günstiger liegt jedoch der Fall, wenn nicht neben großen Mengen Zirkonium lediglich kleine Mengen Uran ermittelt werden sollen, sondern beide Elemente annähernd in gleich (geringer) Menge vorliegen. In diesem Falle können, wie mikroanalytische Versuche ergaben, bei Anwendung der Hydroxylamintrennung durchaus brauchbare Uranwerte erhalten werden. Es dürfte dabei zu einer gewissen Kompensation der Fehler kommen, da bei der Trennung in ammoniakalischer hydroxylaminhaltiger Lösung kleine Zirkoniummengen in Lösung gehen und bei der Endfällung des Urans als Oxychinolat zusammen mit diesem ausfallen. Vor allem aber schließen kleine Zirkoniumhydroxydmengen selbstverständlich dem absoluten Betrage nach viel geringere Uranmengen ein als große. Es kam also bei der Ausarbeitung einer Analysenvorschrift darauf an, die Hauptmenge des Zirkoniums auf einem anderen Wege zu entfernen und so eine Anreicherung des Urans gegenüber dem Zirkonium zu erreichen.

Bevor dieser als richtig erkannte Weg weiter verfolgt wurde, führten wir des Interesses halber noch einige andere Versuche aus, um doch noch eine Trennung des Urans von Zirkonium — selbst bei dem im Zirkonmineral vorliegenden extremen Prozentverhältnis zugunsten des Zirkoniumelements — zu erreichen.

In der Literatur konnten einige Arbeiten mit dieser Zielsetzung aufgefunden werden. Meist wurden als Trennungsmittel organische Reagenzien verwendet. So benützten *F. W. Arnold* und *G. C. Chandlee*[1] für die Zirkoniumbestimmung n-Propylarsinsäure als Fällungsmittel in 4,5%ig schwefelsaurer Lösung und erzielten damit gute Ergebnisse. *A. C. Rice, H. C. Fogg* und *C. James*[2] erhielten bei Anwendung von Phenylarsinsäure gleichfalls brauchbare Werte. Andere Autoren bedienten sich des Cupferrons. Die angegebenen Verfahren waren für den von uns beabsichtigten Zweck der genauen Ermittlung kleiner Urangehalte in Zirkonmineral nicht brauchbar, da sie eine Zerstörung der organischen Substanz erfordert hätten. Dies wäre angesichts der großen Zirkoniummengen Ursache beträchtlicher Schwierigkeiten gewesen und hätte fast unvermeidlich zu Uranverlusten geführt, abgesehen davon, daß auch bei den angeführten Methoden eine einmalige Trennung nicht genügend wirksam ist.

---

[1] *F. W. Arnold* und *G. C. Chandlee*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 9 (1935).
[2] *A. C. Rice, H. C. Fogg* und *C. James*, J. Amer. chem. Soc. **48**, 895 (1926).

Schließlich wurde noch der Versuch ausgeführt, das Uran mit Hilfe von Kaliumferrocyanid vom Zirkonium zu trennen.[1] Die Trennung wurde in schwach salzsaurer Lösung vorgenommen. In diesem Falle war die Säurekonzentration von wesentlicher Bedeutung, doch konnten die hierbei auftretenden Schwierigkeiten nicht überwunden werden. Es war nämlich einerseits notwendig, die Säurekonzentration sehr hoch zu halten, da andernfalls ziemlich große Mengen Zirkonium mit ausgefällt wurden, anderseits verlangte die Fällung des Urans, um quantitativ zu erfolgen, eine verhältnismäßig niedrige Säurekonzentration. Die Versuche ergaben, daß an eine Anwendung dieser Methode für die Trennung nicht zu denken war.

2. *Versuch einer Zirkonium-Uran-Trennung durch Fällung des Zirkoniumphosphats in saurer Lösung.*

Außer den Trennungsmethoden mit Hilfe organischer Reagenzien sind auch noch weitere beschrieben worden, bei denen anorganische Reagenzien verwendet wurden. Besonders zu erwähnen ist die Fällung des Zirkoniums mit Ammonphosphat in schwefelsaurer Lösung. Bei einem Versuch an einem Lösungsgemisch, das Zirkonium und Uran in einem dem natürlichen Zirkonmineral entsprechenden Mengenverhältnis enthielt, konnten wir einwandfrei nachweisen, daß auch das in schwefelsaurer Lösung gefällte Zirkoniumphosphat Uran einschließt. Eine Wiederholung der Trennung durch Umfällung dieses Niederschlages kam angesichts der Schwerlöslichkeit des Zirkoniumphosphates nicht in Frage.

3. *Versuche zur Zirkonium-Uran-Trennung mit Wasserstoffperoxyd in natronalkalischer Lösung.*

Beim weiteren Studium fand sich in der Literatur eine Methode von *P. H. Walker*,[2] die zum Erfolg zu führen versprach. In allen bisher angeführten Arbeiten wurden nur Reagenzien verwendet, die mit Zirkonium einen grobflockigen, voluminösen Niederschlag bilden. Dadurch wird jedoch der Einschluß fremder Ionen durch den Niederschlag außerordentlich gefördert. Nach *Walkers* Vorschrift gelingt es nun, das Zirkonium als fein pulverigen Niederschlag abzuscheiden, der verhältnismäßig wenig Uran einschließt. Unsere Überprüfung dieser Methode zeigte, daß sie sich für die makroanalytische Trennung von Zirkonium und Uran, auch bei ziemlich starkem Überwiegen des ersteren, eignen dürfte. Während dieser Versuche fanden wir jedoch gleichzeitig ein neues Verfahren, das

[1] Vgl. *C. N. Fenner*, Amer. J. Sci. (Silliman) [5] **16**, 379 (1928): Uranbestimmung im Monazit. Die dort angeführte Trennungsmethode des Urans von den Begleitelementen gab uns die Anregung, ein analoges Verfahren für die Zirkonanalyse zu versuchen.

[2] *P. H. Walker*, J. Amer. chem. Soc. **20**, 513 (1898).

uns für unseren besonderen Fall — die möglichst genaue Ermittlung kleiner Uran- neben großen Zirkoniumgehalten — zweckmäßiger schien und anschließend beschrieben werden soll. Dies veranlaßte uns, die Trennung nach *Walker* nicht bis ins Letzte zu prüfen, bzw. sie nicht für unseren Zweck umzuarbeiten.

4. *Extraktion des Uranylnitrats mit wasserfreiem Äther.*

Eine befriedigende Lösung bot sich in einer Trennungsmethode, die auf der Löslichkeit des Uranylnitrates bzw. der Schwerlöslichkeit des Zirkoniumnitrates in wasserfreiem Äther beruht.[1]

Wir gingen zunächst von der Vorstellung aus, daß auf irgendwelche Weise die Hauptmenge des in dem Zirkonmineral enthaltenen Zirkoniums bereits entfernt wäre. Für die ersten Versuche wurde angenommen, daß darnach noch etwas mehr Zirkonium als Uran, ferner von den übrigen Fremdelementen vor allem noch Eisen anwesend wären. Auf die Zugabe anderer Begleitelemente wurde also vorerst verzichtet.

10 ccm einer Uranylnitratlösung (entsprechend 7,550 mg U), 0,5 ccm einer Ferrichloridlösung (entsprechend 3,15 mg Fe) und 4 ccm einer Zirkoniumnitratlösung (entsprechend 22,96 mg Zr) wurden in einem Berliner Porzellantiegel von 25 ccm Fassungsraum zur Trockne verdampft und der Rückstand dreimal mit Salpetersäure abgeraucht. Nach völligem Erkalten wurde mit 5 bis 6 ccm absolutem Äther digeriert. Nach gründlichem Umrühren mit einem dünnen Glasstab wurde die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Porzellantiegel abgesaugt und hierauf zweimal mit wasserfreiem Äther nachgewaschen. Nun wurde der Äther in einer Mikroabsaugeapparatur[2] abgedunstet, der Rückstand in 8 ccm Wasser und 4 bis 5 Tropfen konz. Salzsäure gelöst und hierauf einer mikroanalytischen Trennung mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung (vgl. S. 52) unterworfen. Nach der Zerstörung des Hydroxylamins (vgl. S. 52) und der Fällung des Urans mit 4%iger, essigsaurer 8-Oxychinolinlösung[3] (vgl. S. 55) wurde folgendes Resultat erhalten:

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
19,273	7,550	6,521

Bei der Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylamin hatte sich immerhin noch eine verhältnismäßig beträchtliche Niederschlagsmenge gezeigt, die hauptsächlich aus Zirkoniumhydroxyd und sehr wenig Ferrihydroxyd bestand. Es konnte nun festgestellt werden, daß durch Zusatz von 2 Tropfen konz. Salpetersäure vor der Extraktion mit Äther viel weniger Zirkonium, doch mehr Eisen in die ätherische Lösung ging. Da nun die

---

[1] Wir danken Frau Prof. Dr. *Ellen Gleditsch*, Oslo, an dieser Stelle bestens für den Hinweis auf die Ätherlöslichkeit des Uranylnitrats im Gegensatz zu den Nitraten der seltenen Erden und des Zirkoniums.

[2] *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **110**, 388 (1937). — *E. Kroupa*, Mikrochemie **27**, 167 (1939), Abb. 1.

[3] Vgl. *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 310 (1938); Mikrochemie **27**, 3 (1939).

Trennung des Eisens von Uran keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, wohl aber die Trennung von viel Zirkonium und wenig Uran, wurden bei sämtlichen folgenden Versuchen den trockenen Nitraten vor der Extraktion mit Äther 1 bis 2 Tropfen konz. Salpetersäure zugefügt.

Nach dieser neuen Arbeitsweise wurde ein etwas besseres Ergebnis erzielt:

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
20,279	7,550	6,861

Darnach war zu vermuten, daß bei einmaligem „Ausäthern" nicht alles Uranylnitrat in Lösung ging. Bei den nächsten Versuchen wurde der bei der Extraktion mit Äther anfallende Rückstand neuerlich in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft und nochmals nach Zugabe von 1 Tropfen konz. Salpetersäure mit Äther digeriert. Die beiden ätherischen Filtrate wurden gemeinsam weiter verarbeitet. Wider Erwarten wurde jedoch weniger Uran gefunden als bei der einfachen Extraktion.

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
15,232	7,550	5,154
20,111	7,550	6,804

Hierbei ist zu bemerken, daß beim ersten dieser Versuche vor beiden Extraktionen keine Salpetersäure zugefügt wurde, während dies jedoch beim zweiten Versuch der Fall war.

Ebenso wurde eine Bestimmung durchgeführt, bei der die Nitrate in der angegebenen Weise noch ein drittes Mal mit Äther extrahiert wurden, doch fiel der Uranwert auch diesmal nicht besser aus:

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
15,557	7,550	5,264

Entgegen den Erwartungen zeigte sich also, daß bei zwei- und dreimaliger Extraktion mit Äther niedrigere Werte gefunden wurden als bei nur einmaliger Ausführung. Es mußte hier also die Ursache auf einen anderen Umstand zurückgehen. Dieser wurde bald darin gefunden, daß der Äther, gelöstes Uranylnitrat mitnehmend und langsam die Tiegelwand benetzend, über den Rand des Tiegels stieg, wodurch die Verluste an Uran erklärlich wurden. Bei einfacher Extraktion wurde nicht alles Uran gelöst, bei doppelter wohl noch etwas Uran gewonnen, dafür aber der zweifache Analysenfehler bewirkt. Um so mehr galt dies für die dreifache Extraktion.

Um künftig den Verlust an Uranylnitrat durch Übersteigen der ätherischen Lösung zu verhindern, wurde der die eingedampften Nitrate enthaltende Tiegel in einen größeren „Außentiegel" gestellt. Bei Ausführung der Extraktion wurde das Filtrat gleichfalls in einem Tiegel aufgefangen, der in einen größeren gestellt worden war. Nach jedem Übersaugen der ätherischen Lösung in den Auffangtiegel („Innentiegel") wurden sowohl dessen Außenwände als auch die Innenwände der beiden „Außentiegel" mit heißem Wasser abgespült und die Spülflüssigkeit hierauf mit der Hauptmenge der im „Innentiegel" enthaltenen ätherischen Lösung vereinigt. Die weitere Aufarbeitung wurde ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen vorgenommen.

Nach der nunmehrigen Methode wurden mehrere Versuche ausgeführt. Aus den beiden folgenden Bestimmungen ließ sich schließen, daß nach bloß

einmaliger Extraktion noch wesentliche Mengen Uran im Rückstand verbleiben.

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
10,265	7,550	3,473
16,815	7,550	5,689

Eine zweifache Extraktion der Nitrate mit Äther lieferte jedoch schon verhältnismäßig gute Ergebnisse:

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
22,173	7,550	7,502
22,208	7,550	7,514

Da die Extraktion des Urans mit Äther aus einem Gemisch von Zirkonium-, Ferri- und Uranylnitrat sich solchermaßen als brauchbar erwiesen hatte, war zu untersuchen, ob eine Trennung des Urans auch von sehr großen Mengen Natriumnitrat auf dem Wege der Ausätherung möglich war, denn bei Anwendung eines Natriumperoxydaufschlusses gelangt selbstverständlich viel Natriumnitrat in die Analysenlösung.

Für diesen Versuch wurden 19 g Natriumnitrat (entsprechend 8,5 g Natriumperoxyd) in wenig Wasser gelöst und mit 10 ccm der schon bei den vorhergehenden Versuchen verwendeten Uranylnitratlösung in einem Becherglas zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von 8 Tropfen konz. Salpetersäure und 50 ccm absolutem Äther wurden die Kristalle weitgehend mit einem Glasstab zerdrückt. Hierauf wurde die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in ein Becherglas von 100 ccm Fassungsraum übergesaugt (vgl. Fußnote 2, S. 36), worauf gut mit Äther nachgespült wurde. Der Extraktionsrückstand wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und der Rückstand wiederum in gleicher Weise mit Äther extrahiert. Der ganze Vorgang wurde noch ein weiteres Mal wiederholt. Die nacheinander im selben Becherglas aufgefangenen ätherischen Filtrate aller drei Extraktionen wurden — jedes für sich — durch Absaugen vom Äther befreit und der Rückstand in Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Das Becherglas wurde hierbei erst dann aus der Absaugapparatur entfernt, nachdem es außen mit heißem Wasser abgespült worden war. Auch die Absaugapparatur wurde innen mit heißem Wasser ausgespült, sodann beide Spülflüssigkeiten mit der Lösung vereinigt und gemeinsam eingedampft. Der Rückstand wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen, die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Platintiegel übergesaugt, der zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogen worden war, und darin eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit 0,5 ccm Ammonacetat versetzt und das Uran mit 1 ccm 4%iger, essigsaurer Oxinlösung gefällt. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen.

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U angewendet mg	U gefunden mg
22,259	7,550	7,531

Dieser Versuch zeigte, daß die Ausätherung des Uranylnitrats auch bei Gegenwart eines außerordentlich großen Überschusses an Natriumnitrat gelingt.

Des weiteren wurde ein Gemisch von 0,5 g Zirkonium (als Nitrat) mit 19 g Natriumnitrat und 7,550 mg Uran (als Nitrat) wie vorhin mit Äther behandelt und das Uran bestimmt (Versuch Nr. 1). Hierauf wurde derselbe Versuch wiederholt, jedoch dem Gemisch noch 1 g Silbernitrat zugefügt (Versuch Nr. 2):

Nr.	Auswaage mg	U angewendet mg	U gefunden mg
1	21,164 Uranyloxychinolat	7,550	7,167
2	8,522 U_3O_8[1]	7,550	7,226

Da die Einwaagen einer Zirkonmineralmenge von etwa 1 g entsprachen, waren die erhaltenen Uranwerte durchaus noch brauchbar.

Nach diesen Vorversuchen stellten wir Bedingungen her, wie sie bei der Analyse von Zirkonmineralien vorliegen. Auf die Zugabe von Kieselsäure wurde zunächst verzichtet. Folgendes „künstliche Gemisch" (Lösungsgemisch) wurde zur Analyse verwendet:[2]

6 ccm Aluminiumchloridlösung (in 10 ccm 24,4 mg Al_2O_3 enthaltend), d. i. 14,64 mg Al_2O_3;
6 „ Ferrichloridlösung (in 10 ccm 17,94 mg Fe_2O_3 enthaltend), d. i. 10,77 mg Fe_2O_3;
1,5 „ Manganchloridlösung (in 10 ccm 14,86 mg MnO enthaltend), d. i. 2,23 mg MnO;
6 „ Calciumchloridlösung (in 10 ccm 14,9 mg CaO enthaltend), d. i. 8,94 mg CaO;
6 „ Magnesiumchloridlösung (in 10 ccm 11,9 mg MgO enthaltend), d. i. 7,14 mg MgO;
105 „ Zirkoniumnitratlösung (in 10 ccm 57,4 mg ZrO_2 enthaltend), d. i. 602,7 mg ZrO_2;
7 „ Yttererden als Nitrate (in 10 ccm 7,37 mg Oxyde enthaltend), d. i. 5,15 mg Oxyde;
3 „ Cerinitratlösung (in 10 ccm 12,4 mg Oxyd enthaltend), d. i. 3,72 mg Oxyd;
20 „ Salpetersaure Titanlösung (in 10 ccm 1,108 mg TiO_2 enthaltend), d. i. 2,216 mg TiO_2;
20 „ Bleinitratlösung (in 10 ccm 2,234 mg Pb enthaltend), d. i. 4,813 mg PbO;
17 „ Thoriumnitratlösung (in 10 ccm 3,726 mg ThO_2 enthaltend), d. i. 6,334 mg ThO_2;
50 „ Uranylnitratlösung (in 10 ccm 7,550 mg U enthaltend), d. i. 44,515 mg U_3O_8;
1 g Silbernitrat, (d. i. 682,1 mg Ag_2O).

Die Lösungen der Chloride wurden auf dem Wasserbad eingedampft und mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht. Hierauf wurden die Nitratlösungen zu dem Eindampfrückstand zugesetzt, noch 19 g Natriumnitrat zugefügt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Nach Zugabe von 6 Tropfen konz.

[1] Das Uran wurde als Uranyloxychinolat gefällt, der Niederschlag in Eisessig gelöst, die Lösung in einen gewogenen Platintiegel gesaugt, eingedampft und der Rückstand zu U_3O_8 verglüht.

[2] Es entsprach bezüglich seines Urangehaltes einem Cyrtolit.

Salpetersäure wurde die Salzmasse mit etwa 30 ccm wasserfreiem Äther 5 Minuten lang verrührt, der Äther durch ein Porzellanfilterstäbchen abgesaugt und sodann noch zweimal mit Äther nachgespült. Das Filtrat (F_1) wurde zunächst samt der Absaugapparatur beiseite gestellt. Der Rückstand wurde in Salpetersäure (1 : 2) gelöst, die Lösung nochmals zur Trockne eingedampft und der Eindampfrückstand mit wasserfreiem Äther verrührt. Das Filtrat (F_2) wurde im nämlichen Becherglas wie F_1 aufgefangen, ohne daß dazwischen die Absaugapparatur geöffnet worden wäre. Die gleiche Operation wurde noch ein drittes Mal durchgeführt (F_3).

Sämtliche vereinigte Filtrate wurden vom Äther befreit, indem staubfreie Luft durch die erwähnte Absaugapparatur gesaugt wurde. Der wäßrige Rest wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit 60 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Eine Hydroxylamintrennung bewirkte die Entfernung der Hauptmenge an Eisen, Zirkonium usw. Der Hauptanteil des Urans war im ammoniakalischen Filtrat zu erwarten. Nun wurde der Niederschlag (Eisen, Zirkonium, Thorium, Titan, s. Erden, Aluminium, Blei) in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand zweimal hintereinander mit Äther extrahiert. Es war zu erwarten, daß diese ätherischen Lösungen die Restmenge des Urans enthielten. Da sich jedoch, wie auf Grund der früheren Versuche mit Sicherheit anzunehmen war, nicht nur ausschließlich Uran in dieser vereinigten Lösung befand, wurde auch darin nach Vertreiben des Äthers eine zweimalige Hydroxylamintrennung ausgeführt. Nun wurden die Filtrate aller drei Hydroxylamintrennungen vereinigt, das Hydroxylamin mit Salpetersäure zerstört (vgl. S. 52) und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser und Salzsäure aufgenommen, die Lösung in einen Porzellantiegel übergesaugt und nach Einengen eine zweifache Hydroxylamintrennung (Mikromethodik!) ausgeführt. Diese hatte den Zweck, die geringen Mengen Aluminium usw., die bei den makroanalytischen Hydroxylamintrennungen in dem ammoniakalischen Filtrat gelöst zu bleiben pflegen, endgültig vom Uran zu trennen. Die vereinigten Filtrate dieser beiden Hydroxylamintrennungen wurden eingedampft, das Hydroxylamin in der üblichen Weise mit konz. Salpetersäure zerstört (vgl. S. 52), die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser und Salpetersäure gelöst und die Lösung in einen Platintiegel übergesaugt. Dieser war samt einem Platinfilterstäbchen sowohl bei 130° als auch bei 1000° zur Gewichtskonstanz gebracht worden. Das Uran wurde in dem Tiegel als Oxychinolat gefällt. Dieses wurde bei 130° getrocknet, gewogen, sorgfältig zu U_3O_8 verglüht und abermals gewogen.

Auswaage in mg		mg U angewendet	mg U gefunden	
Uranyl-oxychinolat	U_3O_8		als Uranyl-oxychinolat	als U_3O_8
106,038	41,433	37,749	35,885	35,137

Zur Kontrolle wurden sämtliche bei den Hydroxylamintrennungen und der Ausätherung angefallenen Niederschläge bzw. Rückstände in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und der Rückstand abermals in der beschriebenen Weise mit Äther extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte gleichfalls, wie schon angegeben. Es wurde dabei noch eine restliche Menge an Uran gefunden:

Auswaage an Uranyloxychinolat mg	U gefunden mg
3,699	1,252

Endergebnis: U angewendet: 37,749 mg; U gefunden: 36,389 mg.

Bei einem folgenden Versuch wurde von vornherein viermal mit Äther extrahiert. Die angewendeten Mengen waren die gleichen wie bei der vorhergehenden Analyse. Im folgenden sind nur die Schlußzahlen angeführt:

Auswaage an U_3O_8 mg	U angewendet mg	U gefunden mg
43,339	37,749	36,752

Alle diese Versuche hatten die erforderlichen Arbeitsbedingungen soweit geklärt, daß wir uns bei den folgenden Analysen für die Extraktion mit Äther eines mit Glasschliffen versehenen Soxhlet-Apparats bedienen konnten. Die zur Trockne eingedampften Nitrate (Zusammensetzung des Gemisches wie beim vorigen Versuch) wurden in einen Einsatz mit Sinterboden eingefüllt und in den Extraktionsapparat gebracht, in dem 3 Stunden lang mit 150 ccm absolutem Äther extrahiert wurde. Die Weiterverarbeitung der ätherischen Lösung in der beschriebenen Weise ergab um etwa 2 mg Uran weniger, als angewendet worden war. Aus diesem Grunde wurde die extrahierte Salzmasse in einem Becherglas nochmals mit Äther extrahiert, wobei weitere 1,7 mg U_3O_8 gefunden wurden. Nach Vereinigung des gesamten gefundenen Urans wurde folgendes Ergebnis erzielt:

Auswaage an U_3O_8 mg	U angewendet mg	U gefunden mg
43,275	37,749	36,698

Das Ergebnis erschien vom Standpunkt einer Zirkonmineralanalyse als eben noch brauchbar.

Bei einem weiteren Versuch mit einem gleich zusammengesetzten Gemisch (vgl. S. 39) wurde auch die zweite Extraktion mit Äther ebenso wie die erste im Soxhlet-Apparat vorgenommen, während der übrige Vorgang unverändert blieb. Das Endergebnis war durchaus befriedigend:

Auswaage an U_3O_8 mg	U angewendet mg	U gefunden mg
44,116	37,749	37,410

Es soll hier erwähnt werden, daß der bei der Oxinfällung größerer Uranmengen *im Platintiegel* erhaltene Wert bei allen Bestimmungen gegenüber dem Wert, der sich auf Grund der Wägung als U_3O_8 ergibt, zu hoch ausfällt. Die Ursache ist keineswegs etwa eine Flüchtigkeit des Uranyloxychinolatkomplexes beim Veraschen, wie bei vielen anderen Gelegenheiten erwiesen werden konnte. Vielmehr dürfte die Ursache in einer gewissen Überhitzung der Platintiegelwände auf dem Wasserbad liegen,[1] wodurch ein leichtes Antrocknen des Oxinreagens hervorgerufen wird. Diese feste Kruste geht auch bei längerem Erwärmen der essigsauren Flüssigkeit offenbar nicht mehr in Lösung und täuscht so ein zu hohes Gewicht des gesamten Niederschlages vor. Bei Fällung des Uranyloxychinolats in Porzellantiegeln, darauffolgendem Lösen des Niederschlages in Eisessig, Übersaugen in einen gewogenen Platin-

[1] *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 309 (1938).

tiegel, Eindampfen zur Trockne und Glühen zu U_3O_8 treten diese zu hohen Werte nicht auf. Indessen hat die Anwendung des bei zwei verschiedenen Temperaturen samt Filterstäbchen gewogenen Platintiegels den Vorteil, daß das Verglühen des zur Kontrolle gewogenen Oxychinolatniederschlages ohne umständliches Auflösen in Eisessig sogleich im selben Tiegel vorgenommen werden kann.

C. Bleibestimmung.

1. *Abscheidung des Bleies als Sulfat.*

Eine Abtrennung kleiner Bleimengen (2,4 mg PbO) von viel Zirkonium (580 mg ZrO_2) erwies sich mit Hilfe einer Kombination von Makro- und Mikromethodik als möglich. Das Blei wurde zuerst in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung als Sulfat abgeschieden, der Niederschlag filtriert, in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure abgeraucht und das Blei mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Nach Auflösen des Bleisulfids in Salpetersäure wurde das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure in einem Mikro-Platintiegel in Sulfat übergeführt und dieses mit Hilfe eines mitgewogenen Platinfilterstäbchens filtriert:

Auswaage an $PbSO_4$ mg	Pb angewendet mg	Pb gefunden mg
3,312	2,234	2,263
3,252	2,234	2,222

Diese Ergebnisse waren also durchaus befriedigend. Leider konnte das Verfahren nicht auf den Fall der Zirkonanalyse *nach Aufschluß mit Natriumperoxyd* angewendet werden, da in alkoholischer, schwefelsaurer Lösung auch Natriumsulfat mit ausfällt.

2. *Abscheidung des Bleies mit Schwefelwasserstoff.*

Bei der Analyse der Allanite[1] hatte sich die Abtrennung des Bleies mit Schwefelwasserstoff von der Hauptmenge der übrigen Begleitelemente bewährt. Es schien naheliegend, diesen Weg auch bei der Zirkonanalyse einzuschlagen, zumal bei dem Aufschluß des Minerals mit Natriumperoxyd der Silbertiegel etwas angegriffen wird und das Silbersulfid, das bei der Schwefelwasserstoffällung entsteht, einen guten „Schlepper" für die geringen Mengen Bleisulfid abgibt.

1. Für den ersten Versuch wurde das auf S. 39 angeführte zirkonähnliche Gemisch in dem nach Abtrennung des Urans vorliegenden Zustand angewendet. Sämtliche dabei erhaltenen Rückstände bzw. Niederschläge wurden in Salpetersäure gelöst, so daß das gesamte Substanzgemisch — ohne das Uran — in Nitratform wieder vereinigt war. Die Lösung wurde nun zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3 ccm konz. Schwefelsäure über kleiner Flamme bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und in die erhitzte Lösung — ungeachtet eines ungelösten Rückstandes — bis zum Erkalten und zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen abgesaugt, der Niederschlag mit Wasch-

[1] S. Fußnote 1, S. 30.

flüssigkeit[1] mehrmals gewaschen, hierauf mit „verkehrtem Königswasser" behandelt, wobei sich Silberchlorid bildete, und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen des Eindampfrückstandes in Salpetersäure (1 : 1), wobei die Hauptmenge des Silberchlorids ungelöst zurückblieb, wurde die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt und darin das Blei als Sulfat gefällt (Übergang zur Mikromethodik). Eine Rohwägung ergab ein Vielfaches des zu erwartenden Bleisulfats, was auf andere Begleitelemente (Zirkonium und Silber) zurückzuführen war. Zur Reinigung wurde der Niederschlag mit 20%igem, heißem ammoniakalischem Ammonacetat behandelt, die Lösung durch das Platinfilterstäbchen in ein Jenaer Becherglaschen von 25 ccm Fassungsraum übergesaugt und auf dem Wasserbad bis auf etwa 10 ccm eingeengt. Nach Zusatz von 0,1 ccm konz. Salzsäure und kurzem Erwärmen wurde das nunmehr ausgefallene Silberchlorid mittels eines Porzellanfilterstäbchens abfiltriert und in das heiße Filtrat bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Sulfidniederschlag wurde mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und in Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Aus dieser Lösung wurde in einem samt Filterstäbchen gewogenen Platintiegel das Blei in der schon angeführten Weise neuerlich als Sulfat gefällt.

Auswaage an $PbSO_4$ mg	Pb angewendet mg	Pb gefunden mg
5,933	4,468	4,054

Zur Kontrolle wurde der silberchloridhaltige Rückstand der ersten Sulfidfällung, der bereits mit „verkehrtem Königswasser" behandelt worden war, noch mit 20 ccm 50%iger ammoniakalischer Ammonacetatlösung in der Wärme digeriert. Nach Filtration wurde die Lösung eingeengt, mit 0,1 ccm konz. Salzsäure angesäuert, in die filtrierte heiße Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde filtriert, in Salpetersäure gelöst und in einem mit Filter gewogenen Platintiegel das restliche Blei mikroanalytisch als Sulfat gefällt. Auf diese Weise konnten noch 0,214 mg Blei ermittelt werden.

Gesamtresultat: 4,468 mg Pb angewendet; 4,268 mg Pb gefunden.

Der Versuch hatte folgendes gezeigt: Es war unvorteilhaft, die Salpetersäure vor der Sulfidfällung des Bleies mit Schwefelsäure fortrauchen, weil das dadurch entstehende Zirkoniumsulfat nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist, jedenfalls nicht bei der geringen Säurekonzentration, bei der anschließend das Bleisulfid quantitativ ausgefällt werden mußte. Es wurde daher bei den weiteren Versuchen auf die Entfernung der Salpetersäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure verzichtet. Des weiteren hält der durch das „verkehrte Königswasser" entstehende Niederschlag von Silberchlorid bedeutende Mengen von Bleisulfat zurück, die mit Salpetersäure nicht mehr herausgelöst werden können. Die oben erwähnte Extraktion mit Ammonacetat hatte tatsächlich noch einiges Blei aus dem Niederschlag befreit.

2. Bei weiteren Versuchen wurden diese Erfahrungen ausgewertet. Es wurde dabei außerdem das mikroanalytisch gefällte Bleisulfat nach dem Vorgang von *E. Kroupa* und *F. Hecht*[2] einer Reinigung durch mehrmalige Umfällung unterzogen, indem es in ammoniakalischem Ammonacetat gelöst, aus der salzsauren Lösung das Blei als Sulfid gefällt, in Salpetersäure gelöst,

[1] 1(volums)%ige, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Salzsäure.

[2] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 185 (1938).

wiederum in Sulfat übergeführt und der ganze Vorgang nochmals wiederholt wurde, bis das Gewicht des Bleisulfats annähernd konstant geworden war:

Auswaage an $PbSO_4$ mg	Pb angewendet mg	Pb gefunden mg
6,494	4,468	4,437

Eine genaue zusammenfassende Beschreibung der endgültig angewandten Methode erfolgt später (S. 55 bis 57) bei der endgültigen Vorschrift für die Mineralanalyse.

D. Thoriumbestimmung.

Nach der bereits durchgeführten Abtrennung des Urans und Bleies mußte nun die Abscheidung des Thoriums vorgenommen werden. Wesentlich für diese Bestimmung war wiederum die Trennung dieses Elementes von dem mengenmäßig so vielfach überwiegenden Zirkonium. In Zirkonmineralien, deren Analyse hier beschrieben werden soll, hat man mit etwa 0,05 bis 0,5% ThO_2 neben 40 bis 60% ZrO_2 zu rechnen, also etwa mit einem Mengenverhältnis $ThO_2 : ZrO_2 = 1 : 100$ bis $1 : 1000$.

Zur Trennung des Thoriums vom Zirkonium und den anderen Mineralbestandteilen standen zwei Methoden zur Verfügung, und zwar einerseits die Oxalat-, anderseits die Fluoridfällung (beide in mineralsaurer Lösung).

1. *Abscheidung des Thoriums als Oxalat.*

Zunächst wurde die Fällung des Thoriums mit Oxalsäure in salpetersaurer Lösung versucht. Es durfte dabei vor allem das Fällungsvolumen nicht zu klein gewählt werden, da sonst beträchtliche Mengen Zirkonium mit Oxalsäure ausfallen. Nichtsdestoweniger gelang es bei der ersten Fällung nie, das Thoriumoxalat frei von Zirkoniumoxalat zu erhalten. Der zu Oxyd verglühte Niederschlag wurde mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze in Salpetersäure gelöst und das Thorium (samt dem beigemengten Zirkonium) zur Entfernung des Sulfats mit Ammoniak gefällt. Der filtrierte und mit ammoniakalischer 5%iger Ammonnitratlösung gewaschene Hydroxydniederschlag wurde nach Lösen in Salpetersäure noch zweimal mit Ammoniak umgefällt, der zuletzt erhaltene Hydroxydniederschlag in 1 ccm Salpetersäure und 5 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einem Mikro-Platintiegel übergesaugt und darin zur Trockne eingedampft. Sodann wurde eine Mikrofällung des Thoriums als Oxalat[1] vorgenommen. Schon bei dieser ersten Fällung fiel die Niederschlagsmenge jedesmal niedriger aus, als der angewandten Thoriummenge entsprochen hätte. Bei mehrmaliger Umfällung (Aufschluß mit Pyrosulfat, Lösen der Schmelze in Salpetersäure, Hydroxydfällung mit Ammoniak, Lösen des filtrierten Niederschlages in Salpetersäure, ein- bis zweimalige Wiederholung von Ammoniakfällung und Auflösen, schließlich Fällung als Oxalat in salpetersaurer Lösung, Verglühen des Niederschlages zu Oxyd) zeigte sich stets eine weitere Abnahme der Thoriumoxydmenge, wodurch eine schon bei früheren Gelegenheiten gemachte Beobachtung bestätigt wurde, daß Thorium, wenn es allein in Lösung vorliegt, nicht völlig quantitativ

[1] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*, Mikrochemie **15**, 43 (1934).

durch überschüssige Oxalsäure ausfällbar ist. Daran ändert sich auch nichts, wenn *vor der Oxalatfällung* sorgfältig alle von der Hydroxydfällung bzw. der Waschflüssigkeit herrührenden Ammonsalze vertrieben werden (Eindampfen der Lösung zur Trockne, Behandlung mit Königswasser, Abdampfen zur Trockne, mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure). Im Gemisch mit größeren Mengen seltener Erden ist jedoch nach früheren, am hiesigen Institut gemachten Erfahrungen die Fällung des Thoriums als Oxalat quantitativ; indessen erschien für den Zweck der Zirkonmineralanalyse ein etwaiger Zusatz seltener Erden nicht als zweckmäßig.

2. *Abscheidung des Thoriums als Fluorid.*

Die weiteren Versuche hatten die Abscheidung des Thoriums als Fluorid in schwach salpetersaurer Lösung zum Gegenstand. Bei einem genügenden Überschuß an Flußsäure bleibt dabei das Zirkonium in Lösung. Die Vollständigkeit dieser Thoriumfällung konnte durch eine Einzelbestimmung bestätigt werden. Bei dieser wurde auch festgestellt, daß das Thoriumfluorid durch andauerndes Glühen bei annähernd 1000° völlig in Thoriumoxyd übergeführt wird.

Der Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: 20 ccm einer Thoriumnitratlösung, die in 10 ccm 3,726 mg ThO_2 enthielt, wurden in einem (zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogenen) Mikro-Platintiegel auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Eindampfrückstand mit 2 ccm konz. Salpetersäure und 5 ccm Wasser in Lösung gebracht und die heiße Lösung mit etwa 3 ccm Flußsäure versetzt. Nun wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in 10 ccm warmem Wasser und 2 ccm Flußsäure aufgenommen und die Flüssigkeit wieder eingedampft. Der neuerliche Rückstand wurde mit 10 ccm Wasser und 2 ccm Flußsäure 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und die Flüssigkeit schließlich durch das vorher mitgewogene Platinfilterstäbchen abgesaugt. Als Waschflüssigkeit diente 10%ige Flußsäure. Der Niederschlag wurde durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad getrocknet und im elektrischen Ofen durch allmähliche Temperatursteigerung zum Glühen erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde das Glühen unterbrochen und die Gewichtsabnahme durch Wägungen kontrolliert. Insgesamt waren 3 bis 4 Stunden Glühzeit zur Erzielung eines konstanten Wertes erforderlich.

Gewicht des Platintiegels mit Filter leer	1,303141 g[1]
1. Wägung (Tiegel, Filter und Niederschlag)	1,295562 g[1]
2. Wägung („ „ „ „)	1,295667 g
3. Wägung („ „ „ „)	1,295704 g
4. Wägung („ „ „ „)	1,295720 g
5. Wägung („ „ „ „)	1,295732 g
Mittelwert aus den beiden letzten Wägungen	1,295726 g
Auswaage an ThO_2	7,415 mg
Angewendete Menge ThO_2	7,452 mg

[1] In unserem Laboratorium wird jedes „Mikrogefäß" gegen ein gleichartiges „Gegengewicht" gewogen, um den Einfluß der Dichteänderungen der Luft und der die Gefäße bedeckenden Wasserhaut zu kompensieren. Die oben angeführten Gewichte bedeuten den unvermeidbaren Gewichtsunterschied

Aus diesem und späteren Versuchen ergibt sich einerseits, daß das gefällte Thoriumfluorid beim Glühen in Oxyd übergeht,[2] anderseits, daß die Fällung mit Flußsäure quantitativ verläuft.

Nun wurde auch eine Trennung des Thoriums vom Zirkonium nach dieser Methode versucht. Zu diesem Zwecke wurde fast die gleiche Menge Thorium (als Nitrat) zusammen mit 60 ccm Zirkoniumnitratlösung (10 ccm enthielten 57,4 mg ZrO_2) in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand mit 5 ccm konz. Salpetersäure und 10 ccm Wasser aufgenommen und die Lösung nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad mit 5 ccm Flußsäure versetzt. Nun wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ccm Wasser und 5 ccm Flußsäure aufgenommen, die Flüssigkeit ganz eingedampft, der neuerliche Eindampfrückstand mit 20 ccm 10%iger Flußsäure aufgenommen und nach kurzem Erwärmen der Fluoridniederschlag auf ein Blaubandfilter (Guttaperchatrichter!) filtriert. Als Waschflüssigkeit diente 10%ige Flußsäure. Der Niederschlag wurde samt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, getrocknet, verascht und zur Gewichtskonstanz geglüht; Auswaage: 16,973 mg. Da dieses zu hohe Gewicht auf die Anwesenheit von ZrO_2 schließen ließ, wurde ein Pyrosulfataufschluß vorgenommen, aus der salpetersauren Lösung der Schmelze Thorium und Zirkonium dreimal mit Ammoniak gefällt[3] bzw. umgefällt, um Sulfat zu entfernen, der zuletzt erhaltene Niederschlag in Salpetersäure gelöst und eine mikroanalytische Fluoridfällung ausgeführt. Da auch diesmal das Gewicht des Niederschlages noch höher als die angewendete Menge ThO_2 war, wurden der Aufschluß und die Umfällungen nochmals wiederholt. Das nunmehrige Resultat war: 5,915 mg Oxyd statt 6,334 mg ThO_2. Das Ergebnis war also nicht ganz befriedigend.

Für weitere Bestimmungen wurde diese Vorgangsweise etwas abgeändert. Zur Umgehung der für die Umfällungen notwendigen Aufschlüsse mit Kaliumpyrosulfat wurde nach der Filtration der Thoriumfluoridniederschlag sofort mit konz. Schwefelsäure abgeraucht.[4] Dann wurde nach Fällung mit Ammoniak die Fällung mit Flußsäure wiederholt (Umfällung). Nach diesem Verfahren wurde die nächste Bestimmung ausgeführt und ein befriedigendes Ergebnis erhalten: Auswaage an ThO_2 6,293 mg (statt 6,334 mg).

---

zwischen dem Mikrogefäß (Platintiegel, Filterstäbchen, gegebenenfalls Niederschlag) und dem „Gegengewicht" (Platintiegel, Filterstäbchen). Dieser Unterschied wird durch Gewichtsstücke ausgeglichen, wenn kein passendes Platinblech zur Verfügung steht. Die beim obigen Versuch auftretende *scheinbare Gewichtsabnahme* beim Hinzukommen des Thoriumniederschlages erklärt sich daraus, daß im vorliegenden Fall das verfügbare Gegengewicht (Tara) schwerer als das zu wägende Objekt war. Daher wurde das erstere auf die linke, das letztere samt den Gewichtsstücken auf die rechte Waagschale gesetzt, so daß eine *Gewichtsabnahme* des zu wägenden Gegenstandes durch *Vermehrung der Gewichtsauflage* (Metallgewichte und Reiter) ausgeglichen werden muß.

[2] Vielleicht nach der Gleichung $ThF_4 + 2\,H_2O = ThO_2 + 4\,HF$. Dabei mag chemisch gebundenes Wasser eine Rolle spielen.

[3] Dies stellt nach den üblichen mikroanalytischen Methoden keine übermäßige Schwierigkeit dar. Drei solcher Umfällungen sind in wenigen Stunden ausführbar.

[4] Nach Erkalten und Verdünnen mit Wasser kann der Niederschlag leicht in Lösung gebracht werden.

3. *Versuche zur Zirkonium-Thorium-Trennung bei Gegenwart großer Mengen Natriumnitrat.*

Um den Verhältnissen, die bei einer Zirkonmineralanalyse nach Aufschluß mit Natriumperoxyd vorliegen, nahezukommen, wurden nunmehr zu den bereits früher verwendeten Thorium- und Zirkoniumnitratlösungen 19 g Natriumnitrat (vgl. S. 39) zugesetzt. Die Trennung wurde, wie vorhin beschrieben, mit Flußsäure durchgeführt. Bei dieser Fällung bildete sich eine weit größere Niederschlagsmenge, als bei den früheren Bestimmungen ohne Natriumnitratzusatz festgestellt werden konnte. Auch durch mehrmaliges Umfällen, wobei der Fluoridniederschlag mit Schwefelsäure abgeraucht wurde, konnte die Niederschlagsmenge nicht wesentlich vermindert werden. Es mußte also andauernd das Zirkonium zum Teil mitausgefallen sein. Im Laufe mehrerer Versuche konnte festgestellt werden, daß sich Mengen von 25 bis zu 80% des angewendeten Zirkoniums im Fluoridniederschlag befanden. Da die hierzu benutzten Lösungen sich von den in den vorhergehenden Bestimmungen verwendeten nur durch den Zusatz von Natriumnitrat unterschieden, konnte die Ursache der erwähnten Erscheinung nur in der Anwesenheit des Natriumsalzes und Bildung eines Doppelfluorids liegen. Tatsächlich ließ sich zeigen, daß Natriumsalze die Trennung des Thoriums vom Zirkonium stark beeinflussen. In mehreren nur qualitativ ausgeführten Versuchen wurde erwiesen, daß Zirkoniumnitrat auch bei Anwesenheit von viel Kaliumsalzen mit überschüssiger Flußsäure keine Fällung gibt, während Natriumsalze gegenteilig wirken. Es genügen schon geringe Mengen Natriumsalz, um beinahe alles anwesende Zirkonium niederzuschlagen. Da jedoch die Anwesenheit von Natriumsalzen wegen des erforderlichen Aufschlusses des Zirkonminerals mit Natriumperoxyd nicht zu umgehen ist, war zu untersuchen, wie die Lösung bzw. der Niederschlag von den Natriumsalzen befreit werden konnte.

Zunächst wurde versucht, die Lösung mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen und so das Natrium als Natriumchlorid auszufällen. Hierzu wurde ein Lösungsgemisch (Zirkonium, Thorium, Natrium) verwendet, das die gleiche Zusammensetzung wie bei den vorhergehenden Versuchen hatte. Die Lösung wurde auf ein Volumen von 200 ccm gebracht und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde von der überstehenden Lösung durch Dekantieren getrennt und schließlich mit Hilfe eines Glassintertiegels filtriert. Hierauf wurde dreimal mit je 5 ccm rauchender Salzsäure gewaschen. Das Filtrat wurde auf 50 ccm eingeengt und neuerlich mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach abermaliger Filtration wurden beide Natriumchloridrückstände vereinigt und vorläufig beiseitegestellt. Das so erhaltene stark salzsaure Filtrat wurde eingedampft, mit konz. Salpetersäure dreimal abgeraucht und die salpetersaure Lösung des Rückstandes in eine Platinschale gebracht, in der nun die Abscheidung des Thoriums mit Flußsäure ausgeführt wurde. Es wurden 6,385 mg ThO_2 statt 7,452 mg gefunden. Da anzunehmen war, daß das fehlende Thorium im festen Natriumchlorid enthalten sei, wurde die gesamte Salzmasse in 100 ccm Wasser gelöst und ein unlöslicher Rückstand abfiltriert. In das Filtrat wurde nochmals bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag mittels eines Sintertiegels filtriert, mit rauchender Salzsäure gewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Inzwischen war der in Wasser unlösliche Rückstand, der hauptsächlich aus Zirkoniumoxychlorid bestand und nur mehr sehr wenig Thorium enthalten konnte, mit Schwefelsäure abgeraucht worden, worauf er sich leicht in Wasser löste. Nun wurde durch Ammoniakfällung das Sulfat entfernt, der Hydroxydniederschlag in Salpetersäure gelöst und die Lösung

mit dem — vermutlich thoriumhaltigen — Filtrat der letzten mit Chlorwasserstoffgas erhaltenen Fällung vereinigt. In den vereinigten Lösungen wurde nach Abrauchen mit Salpetersäure die Endfällung des restlichen Thoriums mit Flußsäure durchgeführt. Auf diese Art konnten aus dem Natriumchlorid noch 0,609 m ThO_2 gewonnen werden, so daß insgesamt 6,994 mg ThO_2 statt 7,452 mg gefunden wurden. Trotzdem der so ermittelte Wert, vom Standpunkt der Zirkonmineralanalyse aus betrachtet, nicht absolut unbefriedigend erschien, wurde wegen der Umständlichkeit des Verfahrens doch der Versuch gemacht, eine einfachere Vorgangsweise auszuarbeiten.

Weiter oben (S. 46) wurde erwähnt, daß bei den späteren Versuchen, bei denen die Fluoridfällung als Trennungsverfahren angewendet wurde, der Thoriumfluoridniederschlag nicht geglüht und hierauf mit Pyrosulfat aufgeschlossen, sondern noch naß mit konz. Schwefelsäure abgeraucht wurde, so daß er nachher mit Wasser in Lösung gebracht werden konnte. Dabei blieb natürlich derjenige Teil der Natriumsalze, der mit dem Thorium und dem vielen Zirkonium ausgefallen war, in der schwefelsauren Lösung zurück und konnte auch durch mehrmaliges Umfällen des Fluoridniederschlages nicht mehr vollständig entfernt werden.[1] Demnach war auch auf diesem Wege keine wesentliche Verminderung der Verunreinigung durch Zirkoniumfluorid zu erwarten, so daß es verständlich war, daß auch bei mehreren aufeinanderfolgenden Trennungen kein sichtbarer Erfolg verzeichnet werden konnte.

Aus diesen Gründen mußten wir wieder auf die ursprüngliche umständlichere Umfällungsmethode zurückgreifen. Darnach wurde der zuerst erhaltene Fluoridniederschlag im Platintiegel zu Oxyd geglüht, sodann mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Schmelze in Salpetersäure gelöst. Nach dreimaliger Fällung bzw. Umfällung mit Ammoniak und Lösen des zuletzt erhaltenen Hydroxydniederschlages in Salpetersäure wurde die Flußsäurefällung wiederholt. Nach zwei derart durchgeführten Reinigungsoperationen (Fluoridfällungen mit nachfolgendem Aufschluß) konnten gute Resultate erzielt werden. Durch die Pyrosulfatschmelze gelangten weit mehr Kaliumsalze in die Lösung, als der aufgeschlossene oxydische Glührückstand Natriumsalze enthalten hatte. Die bei den Hydroxydfällungen etwa bis zuletzt mitgerissene Alkalisalzmenge bestand nun sicherlich ebenfalls zum größten Teil aus Kaliumsalzen, die die Natriumsalze „verdrängt" hatten. Infolgedessen waren nicht mehr genügend Natriumsalze vorhanden, um beim Zusatz von Flußsäure nennenswerte Mengen Zirkon mitauszufällen.

Auf Grund aller vorstehend geschilderten Beobachtungen gelang es nunmehr, eine endgültige Trennungsvorschrift auszuarbeiten, die später (S. 57 bis 59ff.) beschrieben wird.

II. Analysenvorschrift für die Blei-, Thorium- und Uranbestimmung in Zirkonmineral.

Auf Grund der geschilderten Vorversuche wurden mehrere „künstliche Gemische", die möglichst der Zusammensetzung eines natürlichen Zirkonminerals entsprachen und untereinander etwas abgeändert wurden, analysiert. Abschließend wurde noch in einem natürlichen Cyrtolit der

[1] Auch Umfällung über die Hydroxyde bewirkte keine völlige Entfernung der Natriumsalze.

Gehalt an Blei, Thorium und Uran bestimmt. Nachstehend wird der dabei angewendete Analysengang beschrieben, während die Zusammensetzung der „künstlichen Gemische" und die Ergebnisse der Analysen am Schluß der Arbeit angeführt werden.

A. Aufschluß des Minerals.

Die Einwaage wird in einem Tiegel aus chemisch reinem Silber,[1] dessen Bleigehalt vorher bestimmt worden ist,[2] mit der sieben-, besser zehnfachen Menge Natriumperoxyd („p. a.") gemischt und noch mit einer dünnen Lage Natriumcarbonat bedeckt. Nun wird der Tiegel mit der Substanz in einen größeren Porzellantiegel gestellt und die Mischung durch Erhitzen langsam zum Schmelzen gebracht. Wenn dieser Zustand erreicht ist, erhitzt man noch 20 bis 30 Minuten weiter und läßt sodann erkalten. Tiegel samt Schmelze werden nun in einem 600 ccm fassenden Jenaer Becherglas, das in einen Topf mit kaltem Wasser gestellt wird, mit Wasser überschichtet und das Becherglas sofort mit einem Uhrglas bedeckt.

Nachdem sich die Schmelze vollständig von den Tiegelwänden gelöst hat, wird der Tiegel außen und innen gut mit heißem Wasser abgespült, der Rest der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure herausgelöst und diese Lösung mit dem Inhalt des Becherglases vereinigt, nachdem dieser vorher vorsichtig mit Salpetersäure neutralisiert worden ist. *Nun ist das Mineral in dem Zustand, in dem die Analyse der „künstlichen Mischungen"* (vgl. die Tabelle IV, S. 61) *begonnen wurde, soweit ihnen Kieselsäure beigemengt worden war.*

Falls das Material des Silbertiegels doch etwas Blei enthält, wägt man ihn vor und nach dem Aufschluß und bringt die aus der Gewichtsabnahme des Tiegels und dem Bleigehalt des Materials berechnete Bleimenge in Abzug.

Die salpetersaure Lösung der Schmelze wird in eine Porzellanschale von geeigneter Größe gebracht und darin dreimal mit konz. Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Den Rückstand nimmt man in Salpetersäure (1 : 4) auf, filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab und wäscht erst mit verd. heißer Salpetersäure, dann mit heißem Wasser gut nach. Das Filtrat dient zur Uranbestimmung, doch wird vorher die ausgeschiedene Kieselsäure getrocknet und in einem Platintiegel verascht. Nun wird durch zweimaliges Abrauchen mit Flußsäure und Salpetersäure

[1] Der Tiegel wird gewogen, mit Salpetersäure behandelt, wieder gewogen und in der Lösung nach Abscheidung des Silbers als Chlorid (Umfällung durch Auflösen des Niederschlages in Ammoniak und neuerliche Ausfällung mit Salpetersäure) das Blei mikroanalytisch als Sulfat bestimmt.

[2] Wir verwendeten Silbertiegel, die von der Fa. W. C. Heraeus, Hanau, auf besondere Bestellung als bleifrei geliefert worden waren. Der tatsächlich feststellbare Silbergehalt erwies sich als minimal (vgl. S. 62).

die Kieselsäure entfernt und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze löst man in Salpetersäure (1 : 1) und filtriert einen geringen unlöslichen Rückstand ab. Im Filtrat werden zur Entfernung des Sulfats mit kohlensäurefreiem Ammoniak die Hydroxyde ausgefällt (zweimalige Umfällung) und der zuletzt erhaltene Niederschlag mit der für die Uranbestimmung beiseite gestellten Lösung vereinigt. Der Anteil der Pyrosulfatschmelze, der in Salpetersäure unlöslich war, wird zweimal auf dem Wasserbad mit je 10 ccm einer etwa 20%igen ammoniakalischen Ammonacetatlösung behandelt und die Flüssigkeit filtriert. Die so erhaltenen Lösungen (L_1 und L_2) werden vereinigt und für die Bleibestimmung beiseite gestellt.

B. Uranbestimmung.

Die oben bezeichnete Lösung der Nitrate wird nun auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand zur völligen Entfernung der Salpetersäure und des Wassers eine Viertelstunde lang auf dem Sandbade erhitzt. Die trockene Salzmasse bringt man soweit als möglich in eine innen glasierte, geräumige Porzellanreibschale und zerdrückt die Salze vorsichtig. Nun werden die pulverisierten Nitrate in einen Glassintereinsatz[1] gebracht, mit 8 Tropfen konz. Salpetersäure befeuchtet und der Einsatz mit Filtrierpapier bedeckt. Hierauf bringt man ihn in eine passende Soxhletapparatur, die zweckmäßig mit Schliffen versehen ist. Dann wird mit 150 ccm wasserfreiem Äther 4 Stunden lang extrahiert. Die geringfügigen Salzreste, die aus der Reibschale nicht in den Glassintereinsatz gebracht werden konnten, werden in Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird in das Gefäß gespült, in dem ursprünglich die Nitratlösung eingedampft worden ist.

Nach Beendigung der Extraktion löst man den Rückstand in Salpetersäure (1 : 1), saugt die Flüssigkeit durch die Sinterplatte des Glaseinsatzes ab, bringt sie ebenfalls in das ursprüngliche Gefäß und dampft neuerlich zur Trockne ein. Unterdessen spült man die ätherische Lösung („uranhaltige Hauptlösung") in ein Jenaer Becherglas von 150 ccm Fassungsraum und stellt dieses in eine größere Mikroabsaugapparatur,[2] die vorher mit einem Staubfilter versehen und an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen worden ist. Nun entfernt man den Äther durch vorsichtiges Absaugen und stellt sodann die Absaugapparatur, ohne sie vorerst zu öffnen, beiseite.

Die abermals zur Trockne eingedampften Nitrate (s. oben) werden nun, wie bereits beschrieben, auf dem Sandbad erhitzt, in der Reibschale verrieben, neuerlich in den Glassintereinsatz und dieser selbst in die

[1] Erzeugerfirma: Schott & Gen., Jena; Katalogbestellnummer 38 g G 3.
[2] S. Fußnote 2, S. 36.

Extraktionsapparatur gebracht. Nun wird wieder 4 Stunden lang mit 150 ccm absolutem Äther extrahiert. Hierauf wäscht man den Einsatz mit Äther durch, vereinigt den Spüläther mit der zweiten ätherischen Extraktionslösung und gießt diese nunmehr in das in der Absaugapparatur befindliche Becherglas, aus dem inzwischen der Äther abgesaugt worden ist. Der Äther wird abermals durch Absaugen entfernt. Sowohl die von der Extraktion stammenden als auch die aus der Reibschale gesammelten Rückstände löst man neuerlich in Salpetersäure und vereinigt die Lösungen. Diese Lösung wird nun für die Bleibestimmung beiseitegestellt (L_B).

Um Verluste an Uran durch Haftenbleiben von Substanz an den Wandungen der Extraktionsapparatur zu vermeiden, wird sie gut mit warmem Wasser ausgespült und die Waschflüssigkeit zu dem Rückstand der vom Äther befreiten „uranhaltigen Hauptlösung", der ja nunmehr die Abdampfrückstände beider ätherischer Extraktionsflüssigkeiten vereinigt, gefügt. Bevor das innen befindliche Becherglas aus der Apparatur entfernt wird, spült man es außen gründlich mit heißem Wasser ab und fängt das Waschwasser in der Absaugvorrichtung auf. Diese Flüssigkeit wird nun ebenfalls mit der im Becherglas befindlichen Hauptmenge vereinigt. Auf diese Art werden Verluste vermieden.

Die Lösung dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 2 bis 3 ccm Salzsäure und etwa 50 ccm Wasser auf. Nach Zusatz von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat wird zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuß an Ammoniak versetzt. Man läßt kurz aufkochen und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad absitzen. Nach erneutem Zusatz von Ammoniak bis zum starken Vorwalten des Geruches filtriert man durch ein kleines Papierfilter und wäscht mit warmer ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung aus. Das Filtrat (F_1), das die Hauptmenge des Urans enthält, wird zunächst beiseitegestellt.

Nachdem der Niederschlag in Salpetersäure gelöst worden ist, dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Eindampfrückstand wird nun im Becherglas mit 10 bis 20 ccm wasserfreiem Äther digeriert und die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Berliner Porzellantiegel „C 1" übergesaugt, wobei zweimal mit ein wenig Äther nachgespült wird. Der im Äther ungelöst gebliebene Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit mit der für die Bleibestimmung vorgesehenen Lösung L_B vereinigt. Das im Tiegel befindliche Filtrat wird in der Absaugapparatur vom Äther befreit, der Tiegel außen und die Apparatur innen mit einigen Kubikzentimetern heißen Wassers abgespült (Mikrospritzflasche!) und die Waschflüssigkeiten im Tiegel gesammelt. Die Lösung dampft man auf einem Mikrowasserbad nach *W. Reich-Rohrwig*[1] ein und nimmt den Rückstand mit 2 Tropfen Salz-

[1] *W. Reich-Rohrwig*, Mikrochemie **12**, 189 (1933).

säure (1 : 1) und 6 ccm Wasser auf. Nach Zusatz von 0,1 g Hydroxylaminchlorhydrat wird die Lösung im bedeckten Tiegel erwärmt und mit einem Überschuß an Ammoniak (bis zum starken Vorwalten des Ammoniakgeruches) versetzt. Nun läßt man die Fällung eine Viertelstunde auf dem Mikrowasserbad absitzen, fügt einige Tropfen Ammoniak (1 : 1) zu, filtriert den Niederschlag noch warm mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und wäscht mehrmals mit je 0,5 ccm warmer ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung nach. Das so erhaltene uranhaltige Filtrat (F_2) wird wieder beiseitegestellt.

Den Niederschlag löst man in 0,5 ccm Salzsäure und 2 ccm Wasser, saugt die Flüssigkeit durch das Filterstäbchen unter Nachspülen mit heißem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in einen anderen Porzellantiegel und führt die soeben beschriebene Trennung mit Hydroxylamin und Ammoniak ein weiteres Mal durch (Filtrat F_3). Den Niederschlag löst man wieder in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der für die Bleibestimmung bestimmten Lösung L_B (vgl. S. 51).

Zur Fortführung der Uranbestimmung werden die Filtrate F_1, F_2 und F_3 in einem Becherglas vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Den Eindampfrückstand behandelt man, sobald sich eine Kruste gebildet hat, zwecks Entfernung der Ammonsalze und Zerstörung des Hydroxylamins im bedeckten Becherglas mit konz. Salpetersäure. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird noch mehrmals ein wenig konz. Salpetersäure zugefügt und nachher zur Trockne eingedampft. Hierauf raucht man mehrmals mit Salzsäure ab, löst den Rückstand in 10 ccm Wasser und ein wenig Salzsäure und saugt die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Porzellantiegel „C 1" über (Übergang zur Mikromethodik!). Hier wird nochmals eine mikroanalytische Trennung mit Hydroxylamin und Ammoniak durchgeführt, um in Lösung gebliebenes Zirkonium usw. vom Uran zu trennen. Die Flüssigkeit, die durch Auflösen des geringfügigen Niederschlages in Salpetersäure erhalten wird, vereinigt man wieder mit der für die Bleibestimmung vorgesehenen Lösung L_B. Das hydroxylaminhaltige Filtrat saugt man in einen Porzellantiegel „C 1", fügt 1 ccm konz. Salpetersäure zu und bedeckt sofort mit einem kleinen gerillten Uhrglas.[1] Diesen Tiegel stellt man nun in einen etwas größeren, bedeckt diesen ebenfalls und erwärmt auf dem Wasserbad, bis die Reaktion fast beendet ist. Hierauf fügt man noch mehrmals je einige Zehntelkubikzentimeter Salpetersäure zu, um das Hydroxylamin vollständig zu zerstören. Nun spült man der Reihe nach die Uhrgläser, dann den inneren Tiegel außen ab und fängt die Spülflüssigkeiten zunächst im „Außentiegel" auf. Schließlich bringt man sie zur Hauptlösung (im inneren Tiegel), spült mit heißem Wasser nach und verdampft

[1] *M. v. Mack* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta **2**, 237 (1937).

die vereinigten Lösungen zur Trockne. Der Eindampfrückstand wird in 1 Tropfen Salpetersäure (1 : 1) und 2 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit mittels Porzellanfilterstäbchens in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt und gut mit heißem Wasser nachgewaschen. Nun erfolgt die Fällung des Urans mit 8-Oxychinolin.

Die salpetersaure Lösung wird zu diesem Zweck so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich der entstehende Niederschlag bei vorsichtigem Schwenken des Tiegels nicht mehr löst. Nun bringt man ihn mit einem Tropfen Eisessig in Lösung und fügt 0,5 ccm Ammonacetatlösung[1] zu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad fällt man mit 2 bis 4 ccm Oxinlösung[2] (je nach der Menge des auftretenden Niederschlages). Nun erwärmt man 10 Minuten auf schwach siedendem Wasserbad und läßt dann abkühlen. Unter Verwendung des gewogenen Platinfilterstäbchens wird hierauf die Lösung abgesaugt und der Niederschlag mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, sodann bei 130° getrocknet und im elektrischen Ofen vorsichtig verascht und zu U_3O_8 verglüht.

Zur Reinigung des U_3O_8 wird Salpetersäure (1 : 5) zugesetzt, der Tiegel mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglase bedeckt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Sämtliches Uranoxyd geht hierbei in Lösung, während etwa vorhandenes Mangan und Aluminium praktisch ungelöst zurückbleiben. Die salpetersaure Lösung wird nun in einen anderen (mit Filterstäbchen gewogenen) Platintiegel übergesaugt und darin zur Trockne eingedampft. Man nimmt wieder mit einem Tropfen Salpetersäure und 5 ccm Wasser auf und fällt das Uran wie vorhin mit 8-Oxychinolin. Diese Umfällung wiederholt man, bis eine konstante Auswaage an U_3O_8 erhalten wird. In der Regel ist dies nach der dritten Fällung erreicht. Als Konstanz betrachtet man etwa 20 bis 30 γ.

Hat man es aber mit Mineralien zu tun, welche auch Vanadin, Zink und Nickel enthalten, so ist der so gewonnene Uranwert noch nicht der endgültige. Es müssen also diese Elemente abgetrennt werden, da immer geringe Mengen davon den Uranniederschlag verunreinigen. Zur Sicherheit geht man zweckmäßig stets folgendermaßen vor:

Abtrennung des Vanadins.[3]

Das geglühte Uranoxyd löst man in Salpetersäure, versetzt mit 3 ccm konz. Schwefelsäure und verdampft auf dem Wasserbade soweit als möglich. Dann raucht man schätzungsweise die Hälfte der anwesenden Schwefelsäure über kleiner Flamme ab und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser auf 10 ccm. Nun wird durch ein Filterstäbchen in einen Porzellantiegel übergesaugt und mit heißem Wasser nachgespült. Man

[1] 50%ige Lösung (mit Ammoniak annähernd neutralisiert).
[2] 4%ige Lösung von 8-Oxychinolin in 8%iger Essigsäure.
[3] Vgl. *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 311 (1938).

bringt auf ein Volumen von 15 ccm und fällt unter Eiskühlung mit frisch bereiteter, 4%iger wäßriger Lösung von Cupferron. Der Niederschlag, der das Vanadin enthält, wird mit Hilfe eines Mikropapierfilters[1] filtriert und mit 1%iger Cupferronlösung gewaschen. Das Filtrat fängt man in einem Porzellantiegel auf und fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zu. Hierauf stellt man den Tiegel in einen größeren Tiegel, versetzt die Lösung mit 2 ccm Perhydrol[2] und bedeckt sofort mit einem gerillten Uhrglas. Nun wird gelinde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei eine heftige Reaktion eintritt. Nach deren Beendigung spült man das Uhrglas mit heißem Wasser ab und dampft die Flüssigkeit soweit als möglich ein. Zum Rückstand wird neuerlich Ammoniak und Perhydrol zugesetzt und im übrigen nochmals wie oben beschrieben verfahren. Diese Operation wird sooft ausgeführt, bis alles Cupferron zerstört ist.

Nun spült man den inneren Tiegel auf der Außenseite mit Wasser ab, sammelt die Waschflüssigkeit im äußeren Tiegel und fügt sie schließlich unter Nachspülen mit Wasser zu der im inneren Tiegel befindlichen Lösung. Dann wird im Platintiegel auf dem Wasserbad eingedampft, die Schwefelsäure vollständig abgeraucht, der Rückstand schwach geglüht, hierauf in 1 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst und die Flüssigkeit in einen anderen Porzellantiegel übergesaugt.

Abtrennung des Zinks.[3]

Die salzsaure Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 1 Tropfen Salzsäure (1 : 1) und 1 ccm Wasser gelöst. Man neutralisiert mit 2 n-Natriumcarbonatlösung, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Nun werden 0,5 ccm 2 n-Monochloressigsäure, worauf sich der Niederschlag wieder löst, und 0,5 ccm 1 n-Natriumacetatlösung zugefügt. Nach dem Verdünnen mit heißem Wasser auf 8 ccm wird durch ein „Mikro-Gaseinleitungsrohr" 10 Minuten lang ein mäßig rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt absitzen, spült das Einleitungsrohr gut mit Waschflüssigkeit[4] ab und saugt die Lösung durch ein Porzellanfilterstäbchen in einen Porzellantiegel. Nach viermaligem Nachwaschen mit je 2 ccm Waschflüssigkeit wird das Filtrat im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Sobald die Gasentwicklung (Schwefelwasserstoff) beendet ist, wird auf 1 ccm eingedampft, mit je 0,5 ccm konz. Salzsäure und Bromwasser versetzt und zur Trockne verdampft. Dem Eindampfrückstand fügt man wieder je 0,5 ccm Salzsäure und

[1] *M. v. Mack* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta **2**, 228 (1937).

[2] Ebenda, 237.

[3] *C. Mayr*, Z. analyt. Chem. **92**, 166 (1933). — *E. Kroupa*, Mikrochemie **27**, 1 (1939).

[4] 30 ccm Wasser + 2 ccm 2 n-Monochloressigsäure + 2 ccm 1 n-Natriumacetatlösung werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Bromwasser zu und dampft abermals ein. Dieser Rückstand wird noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und schließlich in 1 Tropfen Salpetersäure (1 : 1) und 5 bis 10 ccm Wasser gelöst.

Abtrennung des Nickels.[1]

Die salpetersaure Lösung wird kurz erwärmt, worauf man unter gelindem Umschwenken des Tiegels mittels einer Kapillarpipette 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zufließen läßt. Die Menge des zugefügten Reagens wird möglichst der ausfallenden Niederschlagsmenge angepaßt. Es soll bekanntlich ungefähr ein fünffacher Überschuß angewendet werden. Nun fügt man noch 1 ccm der schon erwähnten 50%igen Ammonacetatlösung (vgl. S. 53) zu. Der Niederschlag wird mittels eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und dreimal mit je 0,5 ccm heißem Wasser gewaschen. Schließlich wäscht man noch dreimal mit je 0,3 bis 0,5 ccm warmem 25%igem Alkohol. Das Filtrat wird in einem Platintiegel aufgefangen, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand verglüht.

Endfällung des Urans.

Der Glührückstand wird in 0,5 ccm Salpetersäure (1 : 1) gelöst und die Lösung zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 1 Tropfen Eisessig und 1 ccm heißem Wasser auf und saugt unter Nachspülen mit heißem Wasser und 1 Tropfen Eisessig in einen Platintiegel über, der samt einem Platinfilterstäbchen gewogen worden ist. Dann verdünnt man auf 8 ccm, fügt 2 Tropfen Ammoniak (1 : 1) und 0,5 ccm der 50%igen Ammonacetatlösung zu. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt man mit 3 ccm Oxinlösung und versetzt noch zur teilweisen Neutralisation der überschüssigen Essigsäure mit 4 bis 5 Tropfen Ammoniak (1 : 1). Nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der Niederschlag mit Hilfe des vorher mitgewogenen Platinfilterstäbchens filtriert und mehrmals mit je 0,5 ccm heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird kurz auf dem Wasserbade, dann noch eine Viertelstunde lang im Trockenschrank bei 130° erhitzt und nachher im elektrischen Ofen verascht und geglüht. Dieser Glührückstand besteht nunmehr aus reinem U_3O_8.

C. Bleibestimmung.

Sämtliche Rückstände der Uranextraktion mit Äther sowie die bei den Hydroxylamintrennungen angefallenen Niederschläge werden in Salpetersäure gelöst (L_B) und zur Trockne eingedampft. Nach Zusatz von Wasser dampft man zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure neuerlich ein und wiederholt dies nochmals. Der Eindampfrückstand wird mit 1 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser aufgenommen. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird ungeachtet des Silberchloridnieder-

[1] *E. Kroupa*, Mikrochim. Acta **3**, 306 (1938).

schlages bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nun filtriert man durch ein Blaubandfilter und wäscht gut mit Waschflüssigkeit[1] nach. Das Filtrat wird beiseitegestellt. Den Niederschlag bringt man in ein Becherglas und fügt „verkehrtes Königswasser" zu. Nach Beendigung der heftigen Reaktion und Abspülen des Uhrglases wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißer Salpetersäure (1 : 1) aufgenommen und das Unlösliche abfiltriert (Papierfilter). Als Waschflüssigkeit dient heiße Salpetersäure (1 : 2). Das Filtrat (F_{Pb}) enthält die Hauptmenge des Bleies, wenig Zirkonium und etwas Silber. Der Rückstand, hauptsächlich aus Silberchlorid bestehend, wird nun mit heißer 20%iger ammoniakalischer Ammonacetatlösung behandelt, um ihm noch die letzten Reste Blei zu entziehen. Nach der Filtration wird diese Lösung (L_3) mit den Lösungen L_1 und L_2 (S. 50) vereinigt. Die salpetersaure Lösung F_{Pb}, welche die Hauptmenge des Bleies enthält, wird zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure und ein wenig Wasser aufgenommen und mit den Lösungen $L_1 + L_2 + L_3$ vereinigt. Nach Einengen auf 10 ccm fügt man 40 ccm Wasser zu, erwärmt, versetzt mit 0,4 bis 0,5 ccm konz. Salzsäure, filtriert und leitet bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein. Wenn wenig Blei zu erwarten ist, ist ein Zusatz von 5 bis 10 mg Kupfer in Form von Kupferchlorid zweckmäßig. Mittels eines Porzellanfilterstäbchens wird nun filtriert und mit Waschflüssigkeit[1] in kleinen Anteilen gut gewaschen (Übergang zur Mikromethodik). Der Niederschlag wird auf dem Wasserbad in „verkehrtem Königswasser" gelöst und anschließend mit Salpetersäure abgeraucht. Man nimmt neuerlich mit heißer Salpetersäure (1 : 1) auf und saugt in einen samt Filterstäbchen gewogenen Platintiegel über. Nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Schwefelsäure wird soweit als möglich auf dem Wasserbad eingedampft und dann über kleiner Flamme vorsichtig so lange erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe auftreten. Man läßt erkalten, versetzt hierauf mit je 3 ccm Wasser und Alkohol und läßt im bedeckten Tiegel über Nacht stehen. Nach dieser Zeit wird der Niederschlag mittels des vorher mitgewogenen Platinfilterstäbchens filtriert, dreimal mit je 1 ccm Waschflüssigkeit[2] und schließlich zweimal mit je 0,5 ccm reinem Alkohol gewaschen. Nun entfernt man den noch im Tiegel und Filterstäbchen zurückgebliebenen Alkohol durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad und erhitzt Tiegel, Stäbchen und Niederschlag im elektrischen Ofen bei 600°. Zur Reinigung des so erhaltenen Bleisulfats wird der Tiegel samt Stäbchen auf dem Wasserbad mit 20%iger ammoniakalischer Ammonacetatlösung längere Zeit hindurch erwärmt. Man filtriert sodann mit Hilfe des Filterstäbchens und fängt das Filtrat in einem 25 ccm fassenden Jenaer Becherglas (hohe Form) auf. Der Tiegel

[1] 1%ige Salzsäure (Volumsprozente), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

[2] S. Fußnote 2, S. 33.

wird nochmals mit der gleichen Menge Ammonacetat erwärmt und die Lösung in dasselbe Becherglas gesaugt. Nun engt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf etwa 10 ccm ein, versetzt mit 0,1 ccm konz. Salzsäure und leitet in die heiße Lösung durch ein Mikro-Gaseinleitungsrohr 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Bleisulfid wird mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtriert und mit heißer Salpetersäure (1 : 1) gelöst. Diese Lösung wird sodann in einen samt Filterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt und hier wie bereits beschrieben die Fällung als Sulfat wiederholt. Es wird so oft umgefällt, bis ein auf etwa 20 γ konstanter Wert resultiert. Meist erreicht man dies nach 2 bis 3 Umfällungen.

D. Thoriumbestimmung.

Das Filtrat der ersten Fällung des Bleies mit Schwefelwasserstoff wird zu dessen Vertreibung auf dem Wasserbad erwärmt[1] und auf das halbe Volumen eingedampft. Hierauf erhitzt man zum Sieden und fällt mit einem Überschuß an Ammoniak. Der entstandene Niederschlag wird auf ein großes Blaubandfilter filtriert und mit heißer ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung gewaschen, hierauf mit heißem Wasser vom Filter gespült und in Salpetersäure gelöst (Nachspülen des Filters mit verd. heißer Salpetersäure). Man verdünnt auf 300 ccm und wiederholt die Fällung mit Ammoniak noch zweimal. Auf diese Weise *entfernt man die Hauptmenge der Natriumsalze.* Die Filtrate dieser Fällungen werden verworfen. Der bei der letzten Hydroxydfällung entstandene Niederschlag wird in 20 ccm Salpetersäure (1 : 1) gelöst und die Lösung in eine Platinschale übergespült. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade werden 5 ccm Flußsäure zugefügt und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Den Eindampfrückstand nimmt man mit 3 ccm Flußsäure und 5 ccm Wasser auf und dampft nochmals zur Trockne ein. Nun wird mit 3 ccm Flußsäure und 15 ccm Wasser aufgenommen, etwa 1 g Ammoniumfluorid[2] zugefügt und nach mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Niederschlag auf ein Blaubandfilter filtriert. Zur Filtration verwendet man einen Guttaperchatrichter, das Filtrat fängt man zur Kontrolle in einem Platingefäß auf. Falls das Filtrat nicht klar ist, gießt man es nochmals durch dasselbe Filter und wäscht dann mit etwa 10%iger ammonfluoridhaltiger Flußsäure nach. Der Rückstand wird samt dem Filter in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, verascht und geglüht. Hierbei geht das Thoriumfluorid in Thoriumoxyd über.

Den Glührückstand schließt man mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat auf und löst die Schmelze auf dem Wasserbad in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird in ein Becherglas gespült und in der

[1] Anfänglich im bedeckten Becherglas.

[2] *W. F. Hillebrand* und *G. E. F. Lundell*, Applied Inorganic Analysis. New York 1929. S. 418.

Hitze mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, mit warmer ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung gewaschen und hierauf wieder in Salpetersäure gelöst. Nach zwei weiteren Umfällungen mit Ammoniak ist der Niederschlag schwefelsäurefrei. Er wird nun in möglichst wenig Salpetersäure (1:1) gelöst und die Lösung in einen 20 ccm fassenden Platintiegel übergesaugt, in dem eine mikroanalytische Fällung mit Flußsäure (vgl. S. 45) durchgeführt wird (Übergang zur Mikromethodik). Der verhältnismäßig geringe Niederschlag wird mittels eines Platinfilterstäbchens filtriert und mit 10%iger ammonfluoridhaltiger Flußsäure gewaschen. Zweckmäßig wird hierzu eine Mikro-Absaugapparatur verwendet, bei der die gläsernen Übersaugkapillaren durch solche aus Platin ersetzt sind. Das Filtrat wird in einem Platingefäß aufgefangen. Diese Vorsichtsmaßnahme ist deshalb sehr von Vorteil, da der sehr fein pulverige Niederschlag von Thoriumfluorid unter Umständen durch das Filter läuft. Hat man in einem solchen Falle keine Übersaugröhrchen aus Platin verwendet, so kann man wegen der hinzugekommenen Verunreinigungen aus dem Glase (Calciumfluorid!) das durch das Filter gelaufene Thoriumfluorid nur nach Ausführung mehrerer Reinigungsoperationen wieder isolieren, während andernfalls die trübe Flüssigkeit einfach in den Platintiegel zurückgespült und nochmals filtriert wird.

Der erhaltene Niederschlag enthält noch neben sehr wenig Zirkonium die seltenen Erden, die abgetrennt werden müssen. Zu diesem Zweck wird der Niederschlag geglüht und mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen.[1] Die Schmelze löst man in Salpetersäure (1:3) und fällt im Platintiegel mit Ammoniak. Nach dem Filtrieren und Waschen des Niederschlages mit warmer ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung wird er in Salpetersäure gelöst und die Hydroxydfällung zwecks Entfernung der Schwefelsäure noch zweimal wiederholt. Die salpetersaure Lösung des zuletzt erhaltenen Hydroxydniederschlages wird nun in einem Porzellantiegel zur Trockne eingedampft und der Rückstand zwecks Entfernung der überschüssigen Salpetersäure viermal mit Wasser abgedampft. Der nun praktisch säurefreie Eindampfrückstand der Nitrate wird mit 5 ccm 10%iger Ammonnitratlösung aufgenommen und das Thorium unter gelindem Erwärmen mit 2 ccm 3%igem Wasserstoffperoxyd gefällt. Man filtriert mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens und wäscht mit heißer 10%iger, neutraler Ammonnitratlösung nach. Der Niederschlag wird vorsichtig in Salpetersäure (1:1) gelöst, die Lösung in einen anderen Porzellantiegel gesaugt und neuerlich zur Trockne eingedampft. Nachdem die überschüssige Säure durch viermaliges Abdampfen mit Wasser entfernt worden ist, wiederholt man die Fällung des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd noch zweimal in der gleichen Weise.

[1] Vgl. *F. Hecht* und *E. Kroupa*, Z. analyt. Chem. **102**, 89 (1935).

Den zuletzt erhaltenen Niederschlag löst man in Salpetersäure (1 : 1) und saugt die Flüssigkeit durch das Porzellanfilterstäbchen in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel über. Die Lösung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 2 ccm Salpetersäure und 5 ccm Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von 3 ccm Flußsäure verdampft man neuerlich zur Trockne. Der Eindampfrückstand wird nochmals mit 2 ccm Salpetersäure und 5 ccm Wasser aufgenommen und mit 3 ccm Flußsäure zur Trockne eingedampft. Nun wird der Rückstand in 10 ccm 10%iger Flußsäure gelöst und 0,5 g Ammonfluorid zugefügt. Man filtriert mit Hilfe des vorher mitgewogenen Platinfilterstäbchens, wobei die oben erwähnte Absaugapparatur verwendet wird. Den Niederschlag wäscht man mit 10%iger Flußsäure, trocknet ihn zur Entfernung der anhaftenden Säure kurz auf dem Wasserbad und glüht ihn im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz. In der Regel erhält man an dieser Stelle der Analyse vollständig reines Thoriumoxyd.

E. Beleganalysen.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse, die bei der Analyse der „künstlichen Zirkone" erhalten wurden. Bei den *drei ersten* Gemischen

Tabelle I.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	4,813	$0,48_1$	4,780	$0,47_8$
(Pb)	(4,468)	$(0,44_7)$	(4,437)	$(0,44_4)$
ThO_2	5,402	$0,54_0$	n. b.[1]	n. b.
(Th)	(4,747)	$(0,47_5)$	n. b.	n. b.
U_3O_8	44,515	4,45	44,116	$4,41_2$
(U)	(37,749)	$(3,77_5)$	(37,411)	$(3,74_1)$
Yttererden	5,15	$0,51_5$	—	—
CeO_2	3,72	0,37	—	—
Fe_2O_3	10,77	1,08	—	—
Al_2O_3	14,64	1,46	—	—
CaO	8,94	0,89	—	—
MgO	7,14	0,71	—	—
MnO	2,23	0,22	—	—
TiO_2	0,33	0,03	—	—
ZrO_2	602,7	60,27	—	—
Summe	—	—	—	—
$AgNO_3$	0,5 g	—	—	—
$NaNO_3$	19,0 g	—	—	—
$\frac{Pb}{U + 0,36 \cdot Th}$	n. b.		n. b.	

[1] n. b. = nicht bestimmt.

Tabelle II.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	4,813	$0,48_1$	4,777	$0,47_8$
(Pb)	(4,468)	$(0,44_7)$	(4,434)	$(0,44_3)$
ThO_2	6,334	$0,63_3$	6,056	$0,60_6$
(Th)	(5,567)	$(0,55_7)$	(5,322)	$(0,53_2)$
U_3O_8	43,178	$4,31_8$	42,472	$4,24_7$
(U)	(36,615)	$(3,66_2)$	(36,017)	$(3,60_2)$
Yttererden	5,15	$0,51_5$	—	—
CeO_2	3,72	0,37	—	—
Fe_2O_3	10,77	1,08	—	—
Al_2O_3	14,64	1,46	—	—
CaO	8,94	0,89	—	—
MgO	7,14	0,71	—	—
MnO	2,23	0,22	—	—
TiO_2	0,33	0,03	—	—
ZrO_2	602,7	60,27	—	—
Summe	—	—	—	—
$AgNO_3$	0,5 g	—	—	—
$NaNO_3$	19,0 g	—	—	—
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$	0,116		0,117	

Tabelle III.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	4,813	$0,48_1$	4,786	$0,47_9$
(Pb)	(4,468)	$(0,44_7)$	(4,443)	$(0,44_4)$
ThO_2	6,334	$0,63_3$	6,158	$0,61_6$
(Th)	(5,567)	$(0,55_7)$	(5,412)	$(0,54_1)$
U_3O_8	43,178	$4,31_8$	43,092	$4,30_9$
(U)	(36,615)	$(3,66_2)$	(36,543)	$(3,65_4)$
Yttererden	5,15	$0,51_5$	—	—
CeO_2	3,72	0,37	—	—
Fe_2O_3	10,77	1,08	—	—
Al_2O_3	14,64	1,46	—	—
CaO	8,94	0,89	—	—
MgO	7,14	0,71	—	—
MnO	2,23	0,22	—	—
TiO_2	0,33	0,03	—	—
ZrO_2	602,7	60,27	—	—
Summe	—	—	—	—
$AgNO_3$	0,5 g	—	—	—
$NaNO_3$	19,0 g	—	—	—
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$	0,116		0,115	

(Tabellen I bis III) wurde von einer Beimengung von Kieselsäure abgesehen. Sie stellen gewissermaßen das Stadium der Mineralanalyse nach Ausführung des Peroxydaufschlusses und Abtrennung der Kieselsäure dar. Die Prozentzahlen der einzelnen Bestandteile sind unter der Annahme einer Mineral-Einwaage von genau 1 g berechnet, d. h. es wird stillschweigend soviel als ursprünglich vorhandene Kieselsäure angenommen, daß die Summe der übrigen Bestandteile (Oxyde) genau auf 1 g ergänzt wird.

Die Herstellung der „künstlichen Gemische" ist auf S. 39 beschrieben.

Tabelle IV.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	1,685	$0,16_5$	1,585	$0,15_5$
(Pb)	(1,564)	$(0,15_3)$	(1,471)	$(0,14_4)$
ThO_2	1,863	$0,18_2$	1,682[1]	$0,16_4$
(Th)	(1,637)	$(0,16_0)$	(1,478)[1]	$(0,14_4)$
U_3O_8	11,511	$1,12_5$	11,332	$1,10_7$
(U)	(9,762)	$(0,95_4)$	(9,610)	$(0,93_9)$
Yttererden	5,15	0,50	—	—
CeO_2	3,72	0,36	—	—
Fe_2O_3	10,77	1,05	—	—
Al_2O_3	14,64	1,43	—	—
CaO	8,94	0,87	—	—
MgO	7,14	0,70	—	—
MnO	2,23	0,22	—	—
TiO_2	0,33	0,03	—	—
ZrO_2	602,7	58,89	—	—
SiO_2[2]	352,7	34,46	—	—
Summe	1023,4	99,98	—	—
$AgNO_3$	0,5 g	—	—	—
$NaNO_3$	19,0 g	—	—	—
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$		0,151		0,145

F. Ergebnisse der Analyse eines natürlichen Minerals (Cyrtolit von Hybla, Canada).

Einwaage ..... 1,1069 g
Gewichtsabnahme des Silbertiegels infolge des Aufschlusses .... 0,2354 „

[1] Da bei der in Tabelle IV angeführten Analyse die Thoriumbestimmung mißlang, wurde eine Ergänzungsbestimmung von Thorium allein in einem völlig gleich zusammengesetzten „künstlichen Gemisch" ausgeführt, deren Ergebnis hier eingesetzt ist.

[2] Als $Na_2Si_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ beigemischt.

Da in 0,7400 g Silber desselben Tiegels 0,089 mg $PbSO_4$ bestimmt werden konnten, wurden vom gefundenen Bleiwert 0,036 mg $PbSO_4$ abgezogen.

Gefunden.

	Auswaage in mg	Daraus berechnet	
		mg	% des Minerals
Uran vor der Abtrennung von V, Ni und Zn	U_3O_8 : 9,281	—	—
Uran, rein	U_3O_8 : 7,433	U : 6,303	0,569
Blei	$PbSO_4$: 1,207	—	—
Blei, abzüglich des obigen Korrekturwertes	$PbSO_4$: 1,171	Pb : 0,800	0,072
Thorium	ThO_2 : 4,901	Th : 4,307	0,389

$$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}102$$

G. Schlußbemerkung.

Die auf S. 59 bis 61 angeführten Ergebnisse der Analysen „künstlicher Gemische" zeigen, daß es bei Anwendung der hier beschriebenen Methoden möglich ist, innerhalb weniger % richtige Blei-, Thorium- und Uranwerte zu erhalten, wenn die vorhandenen Mengen dieser Elemente nicht den Betrag von 2 mg unterschreiten. Andernfalls kann die Abweichung von den wahren Werten bis zu —10% erreichen.

Es erscheint uns auf Grund der in der vorliegenden Arbeit sowie auch der schon früher von *E. Kroupa* und *F. Hecht* gewonnenen Erfahrungen unwahrscheinlich, daß bei Anwendung rein chemisch-analytischer Verfahren eine Steigerung der angegebenen Genauigkeit erzielbar ist.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, welche die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in dem radioaktiven Mineral Zirkon (und seiner Varietät Cyrtolit) zum Gegenstand hat, ohne dazu größere Mineralmengen als etwa je 1 g für jede Parallelbestimmung aller drei Elemente in *einer* Einwaage zu benötigen. Ihre möglichst genaue Ermittlung ist von grundsätzlicher Bedeutung für geologische Zeitmessungen nach der sog. „Bleimethode".

Das Verfahren, eine Vereinigung von Makro- und Mikromethoden, wurde an „künstlichen Gemischen" bekannter Zusammensetzung ausgearbeitet und führte zu brauchbaren Ergebnissen. Angesichts der analytischen Schwierigkeiten erfordert es genaue Einhaltung der angegebenen Vorschriften und Vertrautheit mit der mikroanalytischen Technik.

Summary *(H)*.

A method is given for the determination of lead, thorium, and uranium in zircon (and its variety cyrtolite), only 1 g. of mineral being required for the determination of these three elements in one weighed portion of material. It is of primary importance for measurements of geological time by the so-called "lead method" that the content of lead, thorium, and uranium should be determined with the greatest possible accuracy.

The procedure given, which is a combination of the macro- and micro-methods, has been worked out using artificial mixtures of known composition, and yields satisfactory results.

Résumé *(W)*.

On indique une méthode qui a pour objet de déterminer le plomb, le thorium et l'uranium dans la zircone, minéral radioactif (et dans sa variété cyrtolite). Elle ne nécessite pas, en poids, une quantité supérieure à un gramme pour chaque prise d'essai des trois éléments. Le renseignement le plus précis concernant la teneur en plomb, en thorium et en uranium est d'une importance fondamentale pour les mesures du temps géologique d'après la méthode appelée «méthode au plomb».

Le procédé qui réunit des macro- et microméthodes, fut élaboré pour des mélanges artificiels connus, et conduisit à des résultats utilisables. Par suite des difficultés analytiques, on demande une observation absolue des prescriptions données et une connaissance approfondie de la technique microanalytique.

- Aus dem Laboratory of Microchemistry, New York City.[1]

Zur Ausführung der Mikroelementaranalyse (Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff).

Von

C. Tiedcke.

(Eingelangt am 5. September 1939.)

Vor einigen Jahren habe ich einen Beitrag[2] zur exakten Ausführung der Mikroelementaranalyse nach *F. Pregl* geliefert. Manches von dem, was seinerzeit in diesem Zusammenhang beschrieben wurde, hat noch heute seine volle Gültigkeit, besonders was die Behandlung der Mikrowaage und die Wägetechnik anbelangt. In der Zwischenzeit ist mancher Fortschritt erzielt worden, weniger bezüglich des Prinzips der Methodik als in der Richtung einer zweckmäßigeren Ausführung. Diese Tatsachen und der weitere Umstand, daß ich inzwischen mein Tätigkeitsfeld nach den Vereinigten Staaten von Amerika verlegt habe, wo ich Gelegenheit fand, mit verschiedenen vorteilhaften Neuerungen bekannt und vertraut zu werden, veranlassen mich, eine Neufassung der oben angeführten Abhandlung zu veröffentlichen. Ich hoffe dabei besonders, den Mikrochemikern Europas dienlich zu sein. Denn wie ich früher schon ausgeführt habe,[3] ist die Feststellung zu verzeichnen, daß manches von dem, was in den USA. erarbeitet worden ist, in europäischen Ländern entweder gänzlich unbekannt geblieben ist oder doch zumindest nur wenig Beachtung gefunden hat.

Ich beschränke mich bei meinen Ausführungen auf die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und zwar nicht nur, weil die Bestimmung dieser Elemente am weitaus häufigsten ausgeführt wird und die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff überhaupt zu den weitaus wichtigsten Methoden in der organisch-chemischen Analytik zählt, sondern weil ich der Ansicht bin, daß die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der Vervollkommnung ihrer Methodik einen gewissen Höhe- und Abschlußpunkt gefunden hat. Die gleiche Behauptung kann schwerlich für die Bestimmung anderer Elemente und genereller Gruppen aufgestellt werden. Während die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits und diejenige von Stickstoff

[1] 366 Fifth Avenue.

[2] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **16**, 171 (1934).

[3] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **25**, 67 (1938).

anderseits, abgesehen von kleinen Abänderungen, auch heute noch fast durchweg nach den Originalvorschriften *Pregl*s ausgeführt werden, sind für alle anderen Elemente und Gruppen außer den Originalvorschriften auch noch andere Methoden vorgeschlagen worden und in Gebrauch gekommen. Wir können noch einen Schritt weiter gehen. Während für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff eine Methode existiert, nach der ausnahmslos alle Substanzen einwandfrei analysiert werden können, und für die Bestimmung von Stickstoff fast dasselbe zutrifft, mit der kleinen Einschränkung, daß ein kleiner Prozentsatz organischer Substanzen nach *Kjeldahl* analysiert werden muß, liegen die entsprechenden Verhältnisse bei anderen Elementen und Gruppen wesentlich anders. Greifen wir das Beispiel des Schwefels heraus. Für seine Bestimmung sind im wesentlichen drei grundsätzlich verschiedene Methoden im Gebrauch, und zwar die katalytische Verbrennungsmethode nach *Pregl*, die Bombenrohrmethode nach *Carius* und die Metallbombenmethode nach *Parr-Elek*. Jede dieser Methoden hat ihre Existenzberechtigung. Denn nicht ausnahmslos lassen sich alle Verbindungen nach der *Pregl*schen Methode analysieren, und die *Carius*-Methode bzw. das *Parr-Elek*-Verfahren wird dann zur Methode der Wahl. Umgekehrt können nicht alle Substanzen nach *Carius* analysiert und die *Pregl*sche Methode muß angewandt werden, was besonders der Fall ist bei Substanzen, die einen Rückstand hinterlassen, also z. B. bei Metallsalzen. Bei der Bestimmung von Acetylgruppen, Arsen, ebenso der des Molekulargewichtes, um nur einige weitere markante Beispiele anzuführen, liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Diese Tatsachen lassen es verständlich erscheinen, daß manches Mal ein beunruhigendes Moment in die Sicherheit und Brauchbarkeit dieser Methoden kommt. Denn wenn, um beim Schwefel zu bleiben, drei verschiedene Methoden als existenzberechtigt anerkannt sind, so ist die jeweils richtige Wahl einzig und allein durch die Natur der zu analysierenden Substanz bestimmt. Bei der Unzahl organischer Verbindungen ist diese vorherige Kenntnis der Natur aber häufig unmöglich. Und so kommt es, daß wir in der Ausfindung der richtigen Wahl der Methode manches Mal lediglich auf den Versuch angewiesen sind. Wir können es als ein ganz großes Glück betrachten, daß gerade für die allerwichtigste aller organischen Analysenmethoden, nämlich die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, die diesbezüglichen Verhältnisse so außerordentlich günstig liegen und somit all diese Betrachtungen bedeutungslos werden. Denn bei der Existenz nur einer „Methode für alles" entfällt logischerweise die Notwendigkeit der Auslese.

Die vorliegende Abhandlung setzt selbstverständlich die Kenntnis der fundamentalen Grundlagen der Mikroelementaranalyse voraus. Sie soll ein ergänzender Beitrag sein zu solch ausgezeichneten Büchern, wie diejenigen von *F. Pregl-H. Roth*, *J. B. Niederl-V. Niederl*, *A. Friedrich* u. a. sind.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Es sind insbesondere zwei Dinge, die einen Höhepunkt in der Vervollkommnung der Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung darstellen. Erstens die Verwendung von „Ascarite" und „Drierite" als Füllmaterial für die Absorptionsgefäße und zweitens die Ausführung der Verbrennung im elektrisch beheizten Ofen. Es kann nicht genügend nachdrücklich auf diese beiden Dinge hingewiesen werden. Und jeder, der mit der methodischen Ausgestaltung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung vertraut ist, wird diesen besonderen Hinweis ohne weiteres verstehen. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit[1] darauf hinweisen können, wie überholt die anfängliche Verwendung von Natronkalk heutzutage anmutet. Und auch die elektrische Beheizung stellt einen wesentlichen Fortschritt dar. Außer diesen beiden bedeutendsten Verbesserungen sind manche kleinere Abänderungen von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden, bei denen allerdings häufig das individuelle Moment, nämlich persönlicher Geschmack und persönliche Ansichtssache, eine maßgebende Rolle spielt. Ich werde im folgenden auf diese kleinen Veränderungen und Abänderungen besonders hinweisen und versuchen, einen möglichst unpersönlichen Standpunkt einzunehmen. Mir liegt daran, zwischen Neuerungen, die bedingungslos Gemeingut aller werden sollten, und solchen, die nur bedingt als Verbesserung angesehen werden können, zu unterscheiden.

Verbrennungsapparatur.

Die gesamte Verbrennungsapparatur entspricht nach wie vor fast ausschließlich der Originalvorschrift von *Pregl*, d. h. sie besteht, dem Gasstrom folgend, aus Gasquelle, Gasreinigungs- und Trocknungssystem, Blasenzähler, Verbrennungsrohr, Hohlgranate, Absorptionsgefäßen, Abschlußrohr und *Mariotte*scher Flasche. Der einzige Unterschied gegenüber der Originalvorschrift besteht darin, daß wir die Verbrennung ausschließlich im Sauerstoffstrom vor sich gehen lassen, wodurch die Druckreglermontage mit dem Dreiweghahn fortfällt. Außerdem halten wir die Einschaltung eines „Vorerhitzers"[2] für eine Vorrichtung, die absolute Gewähr für genügende Reinheit des zugeführten Sauerstoffes bietet.

[1] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **25**, 68 (1938).

[2] *F. Böck* und *K. Beaucourt* [Mikrochemie **6**, 133 (1928)] nannten diesen Apparat Katalysatorröhrchen, weil sie katalytisch wirksamen Platinasbest als Füllung benutzten. In der heutigen Form dieser Vorrichtung kann von einer Katalyse keine Rede mehr sein. Dieser Apparat stellt ein Verbrennungsrohr in Miniaturausführung dar, d. h. die eventuellen organischen Verunreinigungen im Sauerstoff werden beim Passieren einer glühenden Kupferoxydschicht zu Kohlensäure und Wasser verbrannt und können als solche im U-Rohr absorbiert werden. Ich schlage den Ausdruck „Vorerhitzer" vor in Analogie zu der englischen Bezeichnung „preheater".

Die Entscheidung der Frage, ob man ausschließlich im Sauerstoffstrom verbrennt oder, wie *Pregl* angibt, zunächst im Sauerstoffstrom und dann im Luftstrom, mag der Wahl des einzelnen überlassen bleiben. Ich persönlich halte die ausschließliche Verwendung von Sauerstoff für eine Verbesserung. Erstens ist auch bei schwerer verbrennlichen Substanzen die Gewähr für vollständige Verbrennung gegeben und zweitens erscheint die Handhabung der gesamten Verbrennungsausführung vereinfacht, da die Manipulation mit dem Dreiweghahn in Wegfall kommt. Allerdings kommt bei dieser Ausführungsform die Austreibung des Sauerstoffes aus den Absorptionsgefäßen durch Luft mittels einer gesonderten Apparatur hinzu, deren Ausführung aber sehr einfach ist. Als Sauerstoffquelle dient am besten die Bombe. Es ist nicht nötig und auch unzweckmäßig, den Sauerstoff zunächst in einen gesonderten Gasometer überzuführen. Es sind heutzutage verschiedene Typen von Reduzierventilen im Handel, die die gewünschte Stromgeschwindigkeit leicht und genau von der Bombe aus einzustellen gestatten. Da der Sauerstoff heute in praktisch reiner Form (99,8%) im Handel zu haben ist, mag die Zwischenschaltung eines Vorerhitzers sich erübrigen. Ich halte jedoch seine Verwendung für den sichersten Weg, um ein für allemal absolute Gewißheit dafür zu haben, daß tatsächlich reinster Sauerstoff die Verbrennungsapparatur durchstreicht. Im übrigen gestaltet er die Gesamtapparatur nicht komplizierter, da seine Überwachung während des Arbeitens kaum erforderlich ist.

Wir haben einen Vorerhitzer mit Gasbeheizung in Verwendung und bei nunmehr jahrelangem Gebrauch niemals den geringsten Anlaß gehabt, die Gasbeheizung durch eine elektrische zu ersetzen. Elektrisch beheizte Vorerhitzer sind im Handel, aber die Entscheidung der Wahl bleibt dem persönlichen Belieben des einzelnen überlassen. Ein Vorteil ist mit der elektrischen Heizung nicht verbunden. Druckregler und Blasenzähler mit U-Rohr sind noch immer in der Originalform in Verwendung. Obwohl, was den Blasenzähler mit U-Rohr anbetrifft, verschiedene Formen vorgeschlagen worden sind (größere Dimensionen, Langrohr anstatt U-Rohr), so ist irgendein wesentlicher Vorteil in dieser oder jener Richtung damit nicht verbunden. Wir verwenden einen Blasenzähler mit darangeschmolzenem U-Rohr von etwa doppelten Originaldimensionen und sehen den einzigen Vorteil nur darin, daß die Füllung sich weniger schnell erschöpft und somit weniger häufig ausgewechselt werden braucht.

Wir kommen nunmehr zum Verbrennungsrohr. Hier kommt nur *eine* Lösung in Frage, nämlich das Verbrennungsrohr mit Seitenarm. Wir haben es in jahrelangem Gebrauch tatsächlich als eine große Verbesserung erkannt. Erstens bleibt das Verbrennungsrohr ein für allemal in seiner eigenen Lage — und in seiner Lage in Verbindung mit dem Blasenzähler und U-Rohr — und zweitens erweist es sich als wesentlich einfacher und die Bruchgefahr verringernd, das Rohr nach Einführung oder Entnahme

des Schiffchens mittels eines kompakten Stopfens zu verschließen als durch das Hineinzwängen des Thermometerrohres in einen durchbohrten Stopfen.

Die Beheizung des Verbrennungsrohres auf elektrischem Wege sollte Allgemeingut aller Mikrochemiker werden, da sie tatsächlich einen wesentlichen Fortschritt darstellt. Die übermäßige Erwärmung des Arbeitsraumes fällt fort. Ferner ist der unangenehme Geruch, den jede Gasflamme eines Langbrenners erzeugt, bei elektrischer Heizung vollkommen ausgeschaltet. Kurzum, das Arbeiten mit einem elektrischen Ofen ist ganz wesentlich angenehmer und die größere Ausgabe hierfür bedeutet mehrfachen Gewinn in anderer Hinsicht. Es bleibt der Wahl des einzelnen überlassen, für welche Form von elektrischem Ofen er sich entscheidet. Jede Laboratoriumsbedarffirma erzeugt ein eigenes Modell und große und mittlere Universitätsinstitute und Forschungsanstalten bauen „ihren" elektrischen Ofen nach Angaben des betreffenden Mikrochemikers in eigener Werkstatt. So kommt es, daß man geradezu sagen kann: So viele Laboratorien, so viele verschiedene Typen von elektrischen Verbrennungsöfen. Die Hauptbedingungen, die ein guter Ofen erfüllen muß, sind: schnelles Ansteigen der Temperatur bis zum gewünschten Grad, gute Wärmeisolierung und gleichmäßige Temperatur über seine ganze Länge. Während die ersten beiden Bedingungen von jedem guten Modell erfüllt werden, ist die letzte manchmal weit vom Ideal entfernt. Es sind Ofentypen im Gebrauch, die in der Mitte eine um etwa 50 bis 100° höhere Temperatur aufweisen, so daß bei der erforderlichen Verbrennungstemperatur von etwa 650° nur ungefähr 550 bis 600° an beiden Enden bis auf 2 cm vom Rande entfernt vorherrschen. Glücklicherweise hat dieses Temperaturgefälle kaum einen Einfluß auf die Güte der Verbrennung, zumal wenn man die Temperatur eher ein wenig zu hoch wählt als zu niedrig.

Über die zweckmäßigste Verbrennungstemperatur scheinen noch Meinungsverschiedenheiten zu bestehen. Manche Autoren geben 550° an. Das ist entschieden zu tief. Mit 550° kann dunkle Rotglut nicht erreicht werden. Dunkle Rotglut ist aber unbedingt für eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz erforderlich. Meines Erachtens ist der Temperatur nach oben hin überhaupt eine große Spanne gesetzt, zumal der Zerfall von Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Sauerstoff erst bei 2000° merkbar einsetzt. Die obere Grenze ist vor allen Dingen durch die Tatsachen gegeben, daß erstens eine höhere Temperatur als etwa 700° das Bleichromat der Füllung zum Schmelzen bringt und es dann sehr leicht passieren kann, daß die Rohrfüllung in ihrer Gesamtheit an Durchlässigkeit verliert, unter Umständen so sehr, daß es zum vollständigen Verschluß des Rohres kommt, und daß zweitens selbst das sehr widerstandsfähige Supremaxglas sich verbiegt, Blasen wirft usw. Die beste Ver-

brennungstemperatur sind 600 bis 700°, wobei 600 bzw. 700° tatsächlich die Grenzen des Zulässigen darstellen, und es empfehlenswert ist, nahe an der 700°-Grenze zu arbeiten. Selbstverständlich kann man mit Hilfe eines Pyrometers die Temperatur des Ofens andauernd überwachen. Der ständige Gebrauch eines solchen ist meines Erachtens aber nicht erforderlich, und viele Laboratorien verzichten auch darauf, zum Teil schon deswegen, weil ein gutes Pyrometer ziemlich kostspielig ist. Ein anderer Gesichtspunkt ist der, daß man bei einiger Übung lernt, die „Temperatur ohne Temperaturanzeiger zu sehen". Das heißt, man stellt den Ofen mit Hilfe eines Pyrometers auf die erforderliche Temperatur ein und prägt sich ein gutes Bild des rotglühenden Zustandes des Rohres fest ein. Zwischendurch kann man dann pyrometrisch kontrollieren und sich davon überzeugen, daß die einmalig eingestellte Temperatur praktisch dauernd dieselbe bleibt. Damit kommen wir zum überhaupt wichtigsten Punkt. Bei sachgemäßer Wicklung der Widerstandsdrähte, guter Isolierung und bei Verwendung von gutem Drahtmaterial besitzt jeder gute Ofen praktisch Temperaturkonstanz und die mit Hilfe des Rheostaten eingestellte Temperatur bleibt zumindest über mehrere Jahre konstant. Und „das Temperatur-Sehen ohne Temperaturanzeiger" dient nur als gute Sicherheitsmaßnahme. Es sei in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, daß in einem lichtdurchfluteten Raum (Sonnenschein) das rotglühende Rohr als solches gar nicht wahrzunehmen ist, jedoch bei Abdunklung des Gesichtsfeldes die Dunkelrotglut klar hervortritt. Vor dieser Täuschung sei ausdrücklich gewarnt.

Die Erhitzung der Bleisuperoxydschicht geschieht nach wie vor am zweckmäßigsten in der Hohlgranate. Obwohl die Hohlgranate nach *A. Verdino*[1] sich glänzend bewährt hat, gebe ich heute der Hohlgranate aus Glas in einem Stück ganz entschieden den Vorzug. Sie sollte ebenfalls Gemeingut aller Mikrochemiker werden. Denn abgesehen davon, daß es von Vorteil ist, die siedende Flüssigkeit (am zweckmäßigsten Dekalin, weil bei gleicher Bewährung wie Cymol wesentlich geringer im Preis) stets beobachten zu können, ist auch eine eventuelle Brandgefahr vollkommen ausgeschlossen. Die Metallgranate mit aufgeschraubtem Steigrohr ergibt gelegentlich doch eine Undichtigkeit. Die Beheizung mit Gas ist meines Erachtens der elektrischen vorzuziehen. Auch die Hohlgranate aus kompaktem Kupfer stellt keine Verbesserung dar. Einen ganz wesentlichen Vorteil gegenüber der Hohlgranate aus Metall weist die Hohlgranate aus Glas außerdem dadurch auf, daß ihre Wärmeausstrahlung wesentlich geringer ist und daher die Schlauchverbindung zwischen Verbrennungsrohr und Wasserabsorptionsgefäß, die die empfindlichste Stelle in der gesamten Verbrennungsapparatur darstellt, infolge sehr verringerter Erhitzung sich nur wenig abnützt.

[1] *A. Verdino*, Mikrochemie **9**, 123 (1931).

Wir kommen zur Füllung des Verbrennungsrohres. Es zeugt von der Güte der *Pregl*schen Universalfüllung, daß sie bis auf den heutigen Tag weitgehend beibehalten worden ist. Es muß allerdings betont werden, daß das Bleisuperoxyd zwar nicht als ideales Absorptionsmittel für die nitrosen Gase angesehen werden kann, bis jetzt aber noch nichts Besseres an seine Stelle gesetzt werden konnte. So stellt denn nach wie vor das Bleisuperoxyd den einzigen wunden Punkt in der Gesamtausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung dar. Damit soll nicht gesagt sein, daß das Bleisuperoxyd grundsätzlich unbrauchbar sei. Es ist aber leider die Tatsache zu verzeichnen, daß es nicht immer in einwandfreier Form in den Handel kommt. Und selbst erstklassige Firmen sind anscheinend nicht immer in der Lage, das gleiche gute Präparat zu liefern. Es sei hier ausdrücklich betont, daß nur Präparate von schwarzer Färbung einwandfreie Beschaffenheit aufweisen. Ein Bleisuperoxyd von braunschwarzer oder gar brauner Färbung ist von vornherein zu verwerfen. Was die weitere Rohrfüllung anbelangt, so ist es sehr empfehlenswert, abweichend von der Originalvorschrift ein Röllchen aus Platingaze von etwa 30 mm Länge vor die Kupferoxyd-Bleichromat-Schicht zu lagern. Es wirkt in der Analyse schwer verbrennlicher Verbindungen sehr vorteilhaft. Es ist ferner zu bemerken, daß die Oxydationsmischung durchaus nicht genau aus gleichen Teilen Kupferoxyd und Bleichromat zu bestehen hat. Versuche haben ergeben, daß das Bleichromat kaum als Absorbens für Oxydationsprodukte des Schwefels dient und diese Absorption ausschließlich durch die eingeschalteten Silberpackungen erfolgt. Aus diesem Grunde ist der Vorschlag gemacht worden,[1] auf das Bleichromat ganz zu verzichten, und die Verbrennung dem Sauerstoff und dem Kupferoxyd zu überlassen. Dieser Vorschlag hat etwas für sich, denn das Bleichromat ist derjenige Stoff, der zur frühzeitigen Schädigung des Rohres besonders beiträgt. Doch möchte ich aus Gründen des Sicherheitsprinzips auf die Verwendung des Bleichromats nicht vollkommen verzichten. Ich gehe allerdings bei der Herstellung der Oxydationsmischung anders vor, und zwar folgendermaßen: Kupferoxyd in Drahtform wird in einer Pulverflasche mit fein gemahlenem Bleichromat kräftig geschüttelt. Bei dieser Manipulation bedeckt sich das Kupferoxyd mit einer dünnen Schicht von Bleichromat. Der Überschuß wird dann durch Sieben entfernt.

In keinem Punkte der gesamten Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung sind so viele neue Vorschläge gemacht worden wie bezüglich der zweckmäßigsten Form der Absorptionsgefäße. Es sind etwa zwanzig neue Typen vorgeschlagen worden. Das ist zumindest verwunderlich, denn die Entwicklung hat ergeben, daß, soweit ich es übersehen kann, die Mehrzahl der Mikroanalytiker an der Originalform

[1] *J. B. Niederl* und *V. Niederl*, Mikrochemie **26**, 28 (1939).

von *Pregl* bis auf den heutigen Tag festgehalten hat. Es sind Absorptionsröhrchen mit Quecksilberverschluß vorgeschlagen worden,[1] ferner solche mit Metallkugelverschluß,[2] Röhrchen von anderer Gestalt, mit komplizierten Hahnverschlüssen usw. Ich habe mich in vielen Fällen davon überzeugen können, daß trotzdem fast ausschließlich die Originalform in Gebrauch ist. Und das mit gutem Recht. Denn bekanntlich spielt die Reinigung der Röhrchen während der Analyse eine hervorragende und ausschlaggebende Rolle. Und es muß ohne weiteres zugegeben werden, daß eine sachgemäße Reinigung niemals besser ausgeführt werden kann als an einem röhrenförmigen Gebilde mit ebener Oberfläche. Dieser Gesichtspunkt war für *Pregl* richtungweisend bei der Konstruktion der zweckmäßigsten Form des Absorptionsröhrchens. So halte ich diese Langform ohne besondere Verschlußvorrichtung nach wie vor allen anderen Formen überlegen. Von der Beschaffenheit der Kapillaren hängt natürlich alles ab. Und es muß betont werden, daß die Konstruktion der Röhrchen in dieser Beziehung manches Mal zu wünschen übrig läßt. Gewiß ist die Konstruktion einwandfreier Kapillaren nicht einfach. Aber die Kapillaren als der wichtigste Teil der Röhrchen müssen von einwandfreier Beschaffenheit sein, wenn das Absorptionsrohr den daran gestellten Ansprüchen voll und ganz genügen soll. Es ist klar, daß einzig und allein von der Durchmessergröße der Kapillaren die Gewichtskonstanz abhängt, und aus diesem Grunde dürfen sie einen Maximaldurchmesser von 0,2 bis 0,25 mm nicht überschreiten. Es ist zu bemerken, daß eine Langkapillare (etwa 5 mm) der oft vorzufindenden Kurzkapillare (etwa 2 mm) vorzuziehen ist. Ihre Konstruktion ist eine Angelegenheit der Herstellerfirma und jeder Interessent sollte genaueste Anweisungen geben und nicht ordnungsgemäße Absorptionsröhrchen zurückweisen. Nur so ist es möglich, das beste vom besten zu bekommen. Und das beste vom besten ist bei allen mikrochemischen Arbeiten gerade gut genug.[3]

Als Füllmaterial für die Absorptionsgefäße (wie auch das U-Rohr und das Abschlußrohr) dient „Ascarite" bzw. Natronasbest und „Anhydrone" bzw. „Drierite". Wir benützen die Kombination Ascarite-Drierite, beides amerikanische Produkte. Das Drierite (Indikator-Drierite) besitzt dem Anhydrone gegenüber die Vorzüge, daß es seine Erschöpfung durch Farbenwechsel von Blau in Rosa anzeigt und außerdem trocken bleibt, also die Gefahr des Verschlusses des Röhrchens vermieden ist. Es ist durchaus erforderlich, in die Ascaritschicht in ihrer ganzen Länge

[1] *G. Kemmerer* und *L. T. Hallett*, Ind. Engin. Chem. **19**, 173 (1927).

[2] *J. B. Johns*, Mikrochemie **25**, 382 (1938).

[3] Die Metropolitan Microchemical Society of New York ist augenblicklich damit beschäftigt, Standardnormen für alle mikrochemischen Apparate auszuarbeiten, um sie dann den Laboratoriumsbedarf-Firmen als Richtlinien zu unterbreiten. Ähnliche Bestrebungen sind in anderen mikrochemischen Gesellschaften der Vereinigten Staaten im Gange.

einen bandförmig ausgezogenen Wattebausch zu lagern, so daß der hierdurch gebildete Kanal ein für allemal einen vollständigen Verschluß infolge Verklebens bei fortschreitender Absorption verhindert. Ich möchte bei diesem Punkt nicht weiter verweilen, jedoch nochmals meiner Ansicht dahin Ausdruck verleihen, daß *ich den Ersatz der Kombination Natronkalk-Chlorcalcium durch die Kombination Ascarite-Drierite für den größten Fortschritt halte, den die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung seit Pregl gemacht hat.*

Abschlußrohr und *Mariotte*sche Flasche entsprechen nach wie vor den Originalangaben, jedoch mit der kleinen Abänderung, daß am Einleitungsrohr zur *Mariotte*schen Flasche ein Schliffhahn angebracht ist, der es ermöglicht, sie während der Zwischenzeit der Wägung der Absorptionsröhrchen außer Betrieb zu setzen, ohne ihren Hebelarm verstellen zu brauchen.

Die Eichung der Verbrennungsapparatur wird in der üblichen Weise vorgenommen, unter Zugrundelegung einer Stromgeschwindigkeit von 4 bis 5 ccm Wasser pro Minute. Diese Eichung mag dem Anfänger Schwierigkeiten bereiten. Dem geübten Analytiker gelingt sie meistens beim ersten Versuch. Wir sind in der letzten Zeit von der Eichung fast ganz abgekommen und führen sie nur noch in unsicheren Fällen aus.[1] Wenn nämlich die Füllung des Rohres immer genau in der gleichen Weise unter Verwendung ein und desselben Bremspfropfes der außer Gebrauch gestellten Verbrennungsrohre ausgeführt wird, dann dürfte sich tatsächlich eine Eichung erübrigen. Es ist schließlich dabei zu bedenken, daß man in der Verstellung sowohl des Eintauchrohres des Druckregulators als auch des Hebels der *Mariotte*schen Flasche sehr viele Möglichkeiten einer eventuellen Korrektion der Stromgeschwindigkeit hat.

Ausführung der Analyse.

Nach wie vor sind im wesentlichen die Bedingungen einzuhalten, wie sie sowohl von *Pregl* und *Niederl* als auch in meiner früheren Abhandlung[2] angegeben worden sind. Doch haben sich im Laufe der Jahre auch hierbei kleine Abänderungen als zweckmäßig erwiesen. Haupterfordernis ist und bleibt, bei gleichzeitiger Innehaltung der Gesamtmaximalzeit für die Ausführung der Bestimmung das organische Material so langsam wie möglich zu verbrennen. Das heißt, den Verbrennungsprodukten muß genügend Zeit gegeben werden, quantitativ in Kohlensäure und Wasser übergeführt zu werden. Zur Erfüllung dieser Bedingung muß eine bestimmte Menge der Verbrennungsprodukte die Einheit des Rohrquerschnittes in einer bestimmten gleichbleibenden Zeit durch-

[1] Diese Angabe soll durchaus nicht als Empfehlung für Anfänger gedacht sein!

[2] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **16**, 179 (1934).

streichen. Da nun aber je nach der Größe des Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes der zu analysierenden Substanz diese Einheitsmenge verschieden groß ist, so ist es verständlich, daß nicht nur die absolute Zeit, sondern auch die Größe der Einwaage von Bedeutung ist. Jede Kohlenstoff- Wasserstoff-Bestimmung muß in einer bestimmten Maximalzeit durchgeführt werden. Diese Zeit ist auf Grund zahlreicher Versuche von *Pregl* zu etwa 40 Minuten angegeben worden. Weniger als 40 Minuten Reaktionsdauer ist unzuträglich in dem Sinne, daß dann die Verbrennungsprodukte in den Absorptionsröhrchen nicht quantitativ festgehalten werden. Aber auch nach oben hin ist der Zeitspanne eine Grenze gesetzt. Der Grund hierfür ist, daß eine Verbrennungsapparatur niemals den Blindwert Null aufzuweisen vermag, wie zahlreiche Versuche einwandfrei ergeben haben. Mit anderen Worten, eine Substanz, die anstatt des normalen Analysenganges (etwa 40 bis 45 Minuten) einer Analysendauer von etwa 60 Minuten ausgesetzt wird, gibt in der Tat zu hohe Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff. Da aber, wie Versuche gezeigt haben, die Verbrennung einer Substanz mit über 10% Wasserstoff bei einer Einwaage von etwa 5 mg niemals quantitativ in der Zeit von 40 bis 45 Minuten beendet ist, ergibt sich daraus die Wichtigkeit der richtigen, d. h. der „*zweckmäßigsten Einwaage*". Aus diesem Grunde ist es bekanntlich sehr vom Vorteil, den ungefähren Gehalt einer Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff im voraus zu wissen, um darnach die Einwaage zu justieren. So ist bei einer Analyse einer Substanz unbekannter Natur der ersten Bestimmung mehr oder weniger nur ein orientierender Wert beizumessen und erst die zweite Bestimmung kann unter günstigeren Bedingungen durchgeführt werden. Langjährige Erfahrungen haben ergeben, daß die Zunahme des Absorptionsröhrchens für Kohlensäure den Maximalwert von rund 12 mg pro Analyse nicht überschreiten soll bei Innehaltung der korrekten Analysendauer von 40 bis 45 Minuten. Beim Wasserabsorptionsröhrchen liegt dieser Wert bei etwa 3 mg Zunahme pro Analyse. Auch nach unten hin besteht eine Grenze des zweckmäßigsten Zuwachses. Das heißt, bei einer Substanz mit geringem Kohlenstoffgehalt (unter 50%) und geringem Wasserstoffgehalt (unter 4%) muß die Verbrennung mit größerer Einwaage ausgeführt werden. Der Zuwachs im Gewicht des Absorptionsröhrchens für Kohlensäure soll möglichst 7 mg, derjenige des Wasserabsorptionsrohres 1,5 mg nicht unterschreiten. Denn bei noch kleineren Zuwachsen macht sich der Blindwertzuwachs unter Umständen fehlerhaft bemerkbar. Wir haben demnach zwischen drei Klassen von Substanzen, was ihre „zweckmäßigste Einwaage" anbelangt, zu unterscheiden: Erstens normal zusammengesetzte (Kohlenstoffgehalt etwa 60 bis 75%, Wasserstoffgehalt etwa 5 bis 8%): *zweckmäßigste Einwaage* 3 bis 4 mg; zweitens übernormal zusammengesetzte (Kohlenstoffgehalt etwa 75 bis 90%, Wasserstoff-

gehalt etwa 8 bis 16%): *zweckmäßigste Einwaage* 2 bis 3 mg; drittens unternormal zusammengesetzte Substanzen (Kohlenstoffgehalt unter 50%, Wasserstoffgehalt unter 4%): *zweckmäßigste Einwaage* 5 bis 7 mg. Bei Befolgung dieser Angaben erfährt das Absorptionsröhrchen für Kohlensäure pro Analyse den zweckmäßigsten Gewichtszuwachs von etwa 8 bis 10 mg und das Wasserabsorptionsröhrchen denjenigen von etwa 2 bis 3 mg.

Obwohl bei der Verbrennung einer Substanz ein bestimmtes Schema möglichst genau einzuhalten ist, muß doch betont werden, daß letzten Endes jede Substanz individuell verbrannt werden muß. Im Verlaufe zahlreicher Verbrennungen von den verschiedensten Klassen angehörenden Substanzen haben wir erkannt, daß alle organischen Verbindungen, was die Art ihrer Verbrennbarkeit anbetrifft, in drei Klassen eingeteilt werden können. Die erste Gruppe umfaßt diejenigen Verbindungen, die im Platinschiffchen verbrennen, die zweite Gruppe diejenigen, die aus dem Schiffchen herausschmelzen, etwa 1 cm vom Schiffchen entfernt sich am Boden des Verbrennungsrohres als „See" ansammeln und erst dann verbrennen, und die dritte Klasse umfaßt solche Verbindungen, bei denen beides der Fall ist. Der Gebrauch des Ausdruckes „Verbrennen" in diesem Zusammenhange benötigt eine Richtigstellung. Unter „Verbrennen" im Sinne einer Verbrennungsanalyse verstehen wir den quantitativen Übergang von Kohlenstoff in Kohlensäure bzw. von Wasserstoff in Wasser. Wenn dieser Vorgang schon beim Erhitzen der Substanz im Schiffchen stattfinden würde, dann wäre die gesamte Rohrfüllung überflüssig. Ich führe diesen Punkt an, weil er zu einer weiteren Betrachtung überleitet. Wir sprechen von schwerverbrennlichen und leichtverbrennlichen Verbindungen. Ich habe die Beobachtung machen können, daß diese Begriffe „schwerverbrennlich" und „leichtverbrennlich" in ihrer Bedeutung nicht immer klar erfaßt werden. Beide Begriffe beziehen sich nur auf die Überführung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlensäure bzw. Wasser, einen Vorgang, der sich im wesentlichen in der Rohrfüllung abspielt, und nicht auf die Verkohlung der Substanz, einen Vorgang, der im Schiffchen oder etwa 1 cm davon entfernt im Rohr stattfindet. So kann es vorkommen, daß eine organische Verbindung, die schwer verkohlt, sich leicht in Kohlensäure und Wasser überführen läßt, und umgekehrt eine Verbindung, die leicht verkohlt, nur schwer in ihre Endprodukte übergeführt werden kann. Und wir haben das anscheinende Paradoxon, daß eine sog. schwerverbrennliche organische Verbindung anscheinend leichtverbrennlich und umgekehrt eine sog. leichtverbrennliche Verbindung schwerverbrennlich ist. Sterole z. B. sind anerkannt schwer verbrennliche Substanzen, d. h. ihre Umwandlung in Kohlensäure und Wasser geht nur schwer vor sich. Ihr Verhalten während des Erhitzens im Schiffchen bzw. im sichtbaren

Teil des Verbrennungsrohres läßt davon aber gar nichts erkennen. Umgekehrt lassen sich z. B. Pikrate schwer verkohlen, können aber ohne weitere Schwierigkeit in der heißen Rohrfüllung zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

Ein besonderes Wort ist der Verbrennungsanalyse explosiver Stoffe zu widmen.[1] Ich schließe in die Kategorie explosiver Stoffe nicht nur Verbindungen ein, die diese Bezeichnung des Wortes im wahrsten Sinne verdienen, sondern auch Stoffe, die beim Verkohlen ein übermäßig großes Gasvolumen entwickeln und dadurch eine rasche Druckerhöhung im Rohr hervorrufen, die eventuellen Anlaß zum Zurückschlagen der Verbrennungsprodukte geben kann und die eingestellte Stromgeschwindigkeit illusorisch macht. Diese Gruppe von Stoffen (Azide, Pikrate u. a., ferner Kohlenwasserstoffe, Mineralöle usw.) muß während der Verbrennungsperiode ganz besonders vorsichtig behandelt werden. Das verhältnismäßig häufige Vorkommen solcher Analysen veranlaßte mich, nach einem befriedigenden Verfahren zu suchen. Es wurde schließlich in dem „kombinierten Doppelschiffchen-Zweibrenner-Verfahren" gefunden. Das Platinschiffchen mit der Substanz, bzw. bei Flüssigkeiten das Platinblech mit der darauf gelagerten Kapillare werden in ein zweites Schiffchen aus Kupfer von etwa 80 mm Länge gelagert, und zwar so, daß zwischen der Öse des Platinschiffchens und derjenigen des Kupferschiffchens ein Zwischenraum von etwa 50 mm besteht. Ferner wird außer dem beweglichen Brenner ein zweiter Brenner verwendet, der von jenem in seiner Anfangsstellung etwa 50 mm entfernt das Verbrennungsrohr mit voller Flamme erhitzt. Das Kupferschiffchen wird vom Ösenende her vorsichtig unter langsamem Vorrücken mit dem beweglichen Brenner erhitzt. Durch dieses Vorgehen, d. h. Wärmeübertragung durch Leitung, wird eine ganz langsame Erwärmung und Verkohlung des Analysenmaterials erreicht und der zweite Brenner sorgt durch seine Gegendruckwirkung dafür, daß selbst bei zu stark einsetzender Reaktion die Verbrennungsgase nicht in den Blasenzähler zurückschlagen können. Es ist übrigens in diesem Zusammenhang zu betonen, daß Flüssigkeiten ohne Verwendung von Kaliumchlorat in die Kapillare eingewogen werden. Das Kaliumchlorat ist nicht nur vollkommen überflüssig, sondern gibt überdies Anlaß zur Verschmutzung des Verbrennungsrohres, da es meistens die Kapillare während der Analyse zum Platzen bringt.

Wie schon früher angeführt wurde,[2] richten wir uns in der Zeitdauer einer Analyse nach dem „Wassermaß" und nicht wie üblich nach dem „Zeitenmaß". Der allgemein übliche Gebrauch, eine Analyse als beendet anzusehen, nachdem bei einer Stromgeschwindigkeit von z. B. 5 ccm Wasser pro Minute 175 ccm Wasser in 35 Minuten aus der *Mariotte*schen

[1] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **23**, 241 (1937).
[2] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **25**, 68 (1938).

Flasche abgetropft sind, ist nicht korrekt. Denn in dem Augenblick, wo die Oxydation der organischen Substanz einsetzt, verringert sich die Geschwindigkeit des aus der *Mariotte*schen Flasche abtropfenden Wassers ganz wesentlich infolge des Verbrauches an Sauerstoff. Die Größe dieses Verbrauches ist natürlich einerseits von der Größe der Einwaage, anderseits von dem Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffreichtum der zu analysierenden Verbindung abhängig. Bei ungünstig gewählter Einwaage, z. B. 5 mg einer Substanz von 10% Wasserstoffgehalt und 80% Kohlenstoffgehalt, ist die durch den Sauerstoffverbrauch bedingte Verringerung der Menge abtropfenden Wassers etwa 30 ccm. Diese Überlegungen zeigen ebenfalls, daß die Wahl der „*zweckmäßigsten Einwaage*", wie schon weiter oben ausgeführt wurde, unbedingt von Bedeutung ist. Und sie zeigen fernerhin, daß vom Standpunkt der Logik der Begriff „korrekt" nur dann richtig erfaßt ist, wenn für das Ende einer Verbrennung das „Wassermaß" als Anhaltspunkt betrachtet wird und nicht das „Zeitenmaß". Nach Beendigung des Verbrennungsvorganges, der im Durchschnitt 40 Minuten in Anspruch nimmt, werden die Absorptionsröhrchen zwecks Entfernung des Sauerstoffes mit dem Aspirator verbunden. Dieser Apparat besteht aus einer *Mariotte*schen Flasche und gestattet, einen langsamen, kohlensäurefreien und trockenen Luftstrom durch die Röhrchen zu saugen, ein Vorgang, der bei etwa 50 ccm gesammelter Wassermenge etwa 5 Minuten dauert. Hiernach werden die Absorptionsgefäße der üblichen Reinigung unterzogen, und zwar, wie ich schon vor Jahren ausdrücklich betont habe, nur mit trockenen Rehlederläppchen. Die Röhrchen zunächst mit feuchten Läppchen zu reinigen, wie die Originalvorschrift von *Pregl* angibt, ist nicht nur vollkommen überflüssig, sondern auch zeitraubend und Ursache von fehlerhaften Wägungen. Es muß doch schließlich bedacht werden, daß die Absorptionsgefäße vom Anfang der Analyse an sich in einem gereinigten Zustande befinden, der auch nach Beendigung der Analyse mit Ausnahme der Ansatzröhrchen besteht, da sie nur mit dem Rehlederläppchen, mit der Gabel oder an ihrer Schlauchverbindung angefaßt werden. Die Reinigung beider Röhrchen soll tunlichst nicht mehr als 5 Minuten in Anspruch nehmen. Übermäßiges Reiben gibt nur möglicherweise Anlaß zu fehlerhaften Gewichten, u. a. auch durch elektrostatische Erscheinungen.

Die Stickstoffbestimmung.

Es zeugt von der Güte der Originalbestimmungsmethode, daß sie im Prinzip bis auf den heutigen Tag ausnahmslos beibehalten worden ist und auch nur einige wenige zweckmäßig erscheinende Abänderungen an ihr vorgenommen worden sind. So gehört denn die Stickstoffbestimmungsmethode nach *Pregl-Dumas* zu denjenigen Methoden in der organisch-chemischen Analytik, die bei gleichzeitiger größter Einfachheit

in ihrer Ausführung am befriedigendsten arbeiten. Sie gibt nur selten Anlaß zu Störungen, wobei noch zu sagen ist, daß diese Störungen fast ausschließlich durch die Natur der zu analysierenden Substanzen bedingt sind.

Verbrennungsapparatur.

Als Entwickler für absolut luftfreie Kohlensäure dient ein Kippscher Apparat mit besonderer Verschlußkonstruktion. Obwohl die früher beschriebene Vorrichtung[1] in Form eines Bunsenventils durchaus befriedigend arbeitet, habe ich in der Zwischenzeit eine neue Konstruktion entworfen, die niemals Anlaß zu irgendeiner Störung gegeben hat, höchst einfach ist und mit deren Hilfe in ganz kurzer Zeit dem Kippschen Apparat absolut luftfreie Kohlensäure entnommen werden kann. Diese Vorrichtung besteht aus dem üblichen Kippaufsatzventil, das zu etwa einem Drittel Quecksilber enthält, so daß der U-förmige Teil damit angefüllt ist. Im übrigen ist der Kippapparat zusammengesetzt wie früher beschrieben, d. h. die obere Kugel weist einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf, in dessen einer Bohrung sich das oben erwähnte, mit Quecksilber gefüllte Aufsatzventil befindet, während durch die andere Bohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr mit Schliffhahn führt, das eine Verbindung mit der einen Bohrung des in der mittleren Kugel befindlichen Gummistopfens herstellt, durch dessen andere Bohrung der Gasableitungshahn führt. Bei Überdruck entweicht die Kohlensäure durch das Quecksilber, hingegen kann niemals Luft eintreten. Nach mehrmaliger Manipulation ist der Kippapparat angefüllt mit absolut luftfreier Kohlensäure, hermetisch abgeschlossen gegen den Außenraum. Bei anfänglichem Gebrauch kam es vor, daß infolge gelegentlicher Vakuumbildung im Innern des Kippapparates das im U-Rohr befindliche Quecksilber nach innen gesaugt wurde und sich am Boden des Apparates in der Säure ansammelte. Diesem Übelstand war leicht abzuhelfen durch Einschieben einer etwa 3 cm langen Schicht aus Watte in das Rohrende des Aufsatzventils, und zwar soweit, daß diese Watteschicht die Biegung erreicht. Durch diesen kleinen, doch höchst wirksamen Kunstgriff ist dem Quecksilber der Weg ins Innere des Kippapparates versperrt, und außerdem geht nunmehr die Druckentlastung nur allmählich vonstatten. Der Apparat in dieser Form arbeitet so ausgezeichnet und zur vollsten Zufriedenheit, daß ich niemals den geringsten Anlaß gehabt habe, diese Konstruktion durch andere vorgeschlagene Vorrichtungen zu ersetzen, worunter insbesondere das Zwei-Kippverfahren zur Herstellung luftfreier Kohlensäure und ferner die Verwendung eines Dewargefäßes mit flüssiger Kohlensäure zur Erlangung luftfreier gasförmiger Kohlensäure zu nennen sind. Beide Vorrichtungen arbeiten durchaus befriedigend. Jedoch ist hierbei wiederum

[1] *C. Tiedcke*, Mikrochemie **16**, 185 (1934).

zu sagen, daß meines Erachtens ihr Gebrauch keinen Vorteil bedeutet und es persönlichem Belieben überlassen bleibt, für welche Konstruktion man sich entscheidet. Zweckmäßig verwendet man einen Kippapparat, dessen mittlere Kugel ein Fassungsvermögen von etwa zwei Litern aufweist. Voll mit Marmor angefüllt, erschöpft sich ein solcher Apparat selbst bei mittlerer Beanspruchung erst nach Monaten. Es ist besonders auf sachgemäße Lagerung des Marmors zu achten in dem Sinne, daß dieser niemals in den unteren Teil des Kippapparates gelangen, dort mit der Säure in Berührung kommen und zu ihrer frühzeitigen Erschöpfung Anlaß geben kann. Eine Gummieinlage mit darauf gelagerter Schicht von Glasscherben bewirkt hier Abhilfe.

Die Füllung des Verbrennungsrohres wird gemäß der Originalvorschrift vorgenommen. Wir halten es jedoch für eine wesentliche Verbesserung, das drahtförmige reduzierte Kupfer durch eine Rolle aus Kupferdrahtnetz zu ersetzen. Durch diese kleine Abänderung entfällt die meines Erachtens höchst umständliche und auch nicht immer gefahrlose Reduktion von Kupferoxyd im Wasserstoffstrom. Man glüht in bekannter Weise die entsprechend geformte Drahtnetzrolle aus und bringt sie in ein Reagensglas, auf dessen Boden sich ein Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol befindet.

Für die Beheizung des Verbrennungsrohres gilt natürlich dasselbe, was bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausgeführt wurde. Die elektrische Beheizung ist der Gasbeheizung bei weitem vorzuziehen. Trotzdem habe ich zahlreiche gasbeheizte Apparaturen in Betrieb gesehen. Der Grund hierfür ist meines Erachtens darin zu sehen, daß ein elektrischer Ofen für die Stickstoffbestimmung im Gegensatz zum Ofen bei der Kohlenstoff- Wasserstoff-Bestimmung anderen Ansprüchen Genüge zu leisten hat, die dadurch bedingt sind, daß das Verbrennungsrohr abwechselnd geglüht und abgekühlt werden muß. Ein weiteres Moment, das die Konstruktion des zweckmäßigsten Ofens schwierig erscheinen läßt, ist der Umstand, daß während des Beginnes der Analyse vorsichtig angeheizt werden muß, um vorzeitiger und zu rascher Verbrennung der Substanz vorzubeugen. All diese Gesichtspunkte sind bei der Konstruktion eines Ofens, der diesen besonderen Erfordernissen Genüge leisten soll, strengstens zu berücksichtigen. Ich muß gestehen, daß ich bis zum heutigen Tage noch kein Ofenmodell angetroffen habe, das ähnlich wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung allen besonderen Bedingungen in der zweckmäßigsten Weise Rechnung trägt. Alle Überlegungen führen zu der Ansicht, daß es am besten wäre, den elektrischen Strom während einer Analyse je nach Erfordernis an- und auszuschalten und somit einen Ofen zu konstruieren, der, um gleichzeitig einen kontinuierlichen Arbeitsgang zu ermöglichen, in etwa 15 Minuten auf 600 bis 700° erhitzt werden kann und in etwa 10 Minuten wieder

soweit abkühlt, daß das Verbrennungsrohr für die folgende Analyse vorbereitet werden kann. Solange solch ein Modell nicht vorhanden ist, kann von einer idealen Lösung des Problems keine Rede sein. Die nichtschäumende Kalilauge kann nach den üblichen Verfahren bereitet werden, also entweder durch Behandeln mit Bariumhydroxyd oder mit Tierkohle. Ich bin in letzter Zeit jedoch gänzlich von einer Vorreinigung abgekommen, da ich die Feststellung gemacht habe, daß die einfache Auflösung von reinstem (!) Kaliumhydroxyd zu einer absolut schaumfreien Lösung führt.

Ausführung der Analyse.

Zur Ausführung, wie sie von *Pregl* angegeben worden ist, ist nichts Wesentliches hinzuzufügen. Ich möchte an dieser Stelle jedoch betonen, daß das Postulat, auf das *Pregl* mit größtem Nachdruck hinweist, nämlich das unbedingte Einhalten der Stromgeschwindigkeit von zwei Blasen innerhalb 3 Sekunden, durchaus nicht wörtlich genommen werden braucht. Dies soll natürlich nicht bedeuten, daß man jede beliebige Geschwindigkeit anwenden kann. Solange aber die Blasenfolge, besonders während der Verbrennungsperiode, eine Geschwindigkeit von etwa einer Blase pro Sekunde nicht überschreitet, wird selbst bei gelegentlicher Überschreitung dieser Geschwindigkeit die Güte der Analyse nicht beeinträchtigt, wie zahlreiche Untersuchungen an bekannten Verbindungen einwandfrei ergeben haben. Im übrigen kann zum Schluß der Austreibungsperiode die Geschwindigkeit allemal gefahrlos vergrößert werden. Das Einhalten der exakten gleichbleibenden Blasenfolge ist auch fernerhin nicht nur eine Angelegenheit des guten Willens des Analytikers, sondern manches Mal von der Tücke des Objektes abhängig. Denn wenn sich in der Rille des Präzisionszwischenhahnes während der Ausführung der Analyse Wasser ansammelt, was trotz vorheriger gründlicher Reinigung des Hahnes nicht selten passiert, dann ist es sowieso mit der Regelmäßigkeit und Exaktheit der Blasenfolge vorbei.

Was die Einwaage der Substanz anbelangt, so behandeln wir jede organische Verbindung von vornherein als schwerverbrennlich. Das heißt, wir mischen sie mit einer wesentlich größeren Menge von feinem Kupferoxyd, wie in der Originalvorschrift angegeben, und zwar mit soviel, daß das übliche Mischröhrchen von etwa 70 mm Länge und 10 mm Durchmesser zu ungefähr der Hälfte angefüllt ist. Bei der Unzahl organischer Verbindungen verliert meines Erachtens die Frage der vorherigen Kenntnis, ob eine Verbindung schwerverbrennlich ist oder nicht, praktisch vollkommen ihren Wert.

Zusammenfassung.

Verschiedene Neuerungen in der Ausführung der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff einerseits, Stickstoff anderseits, die

weniger das Prinzip der Methodik berühren, sondern in der Richtung einer zweckmäßigeren Ausführung liegen, werden angeführt und beschrieben. In diesem Sinne werden zwei Dinge ganz besonders hervorgehoben, die einen großen Fortschritt darstellen: Erstens der Ersatz der Kombination Natronkalk-Calciumchlorid durch die Kombination Ascarite-Drierite als Füllmaterial für die Absorptionsgefäße und zweitens die Verwendung eines elektrisch beheizten Ofens an Stelle des gasbeheizten Langbrenners. Die Verwendung von Ascarite und Drierite als Füllmaterial stellt nach Ansicht des Verfassers den größten Fortschritt in der Ausführung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung seit *Pregl* dar.

Der Ersatz der Metallhohlgranate durch die Glashohlgranate aus einem Stück und die Verwendung des Verbrennungsrohres mit Seitenarm werden ebenfalls als große Verbesserungen betrachtet. Die Absorptionsgefäße in der Originalform nach *Pregl* sind allen anderen vorgeschlagenen Typen als überlegen anzusehen. Es werden verschiedene Gesichtspunkte angeführt, die zur Begründung einer „zweckmäßigsten Einwaage" und gleichzeitig zu einer Klassifizierung organischer Verbindungen nach der Art ihrer Verbrennbarkeit führen. Fernerhin wird eine Methode zur Verbrennung explosiver Stoffe angegeben. Was die Stickstoffbestimmung anbelangt, so wird zur Herstellung absolut luftfreier Kohlensäure ein Kippapparat mit neuer Verschlußkonstruktion beschrieben. Der Ersatz des drahtförmigen reduzierten Kupfers durch eine Kupferdrahtnetzrolle wird empfohlen. Es wird hervorgehoben, daß es nicht nötig ist, genau der von *Pregl* ganz besonders betonten Angabe in bezug auf die Stromgeschwindigkeit zu folgen.

Summary

Several innovations in the determination of both carbon-hydrogen and nitrogen are reported and described. Two outstanding factors deserve special mention. These are first the replacement of the combination Sodalime-Calciumchloride by the combination Ascarite-Drierite as filling material for the absorption tubes and second the use of an electrical heated furnace instead of the gas heated longburner. The use of Ascarite and Drierite as filling material is in the opinion of the author regarded as the greatest progress in the carbon-hydrogen determination since *Pregl*.

The replacement of the metal mortar by the one-piece glassmortar and the use of the combustion tube with sidearm are also among others regarded as great improvements. The absorption tubes in their original form are to be preferred to all other proposed types. Several points of view are mentioned which lead to the foundation of the "most suitable weighing" and at the same time to a classification of organic compounds. Furthermore a method for the combustion of explosive compounds is given. As far as the nitrogen-determination is concerned a Kipp-Apparatus with a new sealing device for the generating of airfree carbon-dioxyd is described. The replacement of the reduced copper in wire form by a roll of copper gauze

is recommended. It is pointed out that the rigid rule about the gas-velocity established by *Pregl* need not be followed strictly.

Résumé *(L)*.

L'auteur décrit et signale quelques innovations relatives aux dosages du carbone et de l'hydrogène ainsi qu'à celui de l'azote. Deux points méritent une mention spéciale, à savoir le remplacement comme absorbants dans les absorbeurs tarés de la chaux sodée et du chlorure calcique par l'ascarite et la »drierite«; le chauffage par four électrique au lieu de celui par rampe au gaz. L'auteur est d'avis que l'emploi d'ascarite et de drierite comme absorbants constitue le progrès le plus important dans les dosages du carbone et de l'hydrogène depuis l'époque de *Pregl*. Le remplacement de la grenade métallique par celle en verre d'une seule pièce ainsi que l'emploi du tube analytique avec capillaire latéral constituent d'autres améliorations. Les absorbeurs tarés sont maintenus dans leur forme originale, celle-ci étant préférable à toute autre proposition.

Quelques suggestions sont faites destinées à servir de base à une technique plus rationnelle de la pesée ainsi qu'à une classification des produits organiques d'après leur comportement à la combustion. Une méthode de combustion des matières explosives est signalée en outre. Quant au dosage de l'azote, un dispositif nouveau d'obturation de l'appareil de Kipp permettant l'obtention d'anhydride carbonique exempt d'air est étudié pour ce dosage. Il est recommandé de remplacer le cuivre réduit par une toile de cuivre. La règle rigide établie par *Pregl* quant au débit gazeux ne doit pas être suivie à la lettre.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Alicino, J. F. (Fordham University, N. Y.): *Pregl* sulfur combustion of metallic compounds. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 298 (1939).

Allport, N. L. und *Moon, C. D. B.* (The British Drug Houses, Ltd., Graham Street, London, N. 1): The determination of traces of zinc in biological material and natural waters. Analyst **64**, 395 (1939).

Alstodt, B. S. und *Benedetti-Pichler, A. A.* (New York University, N. Y.): Qualitative separations on an micro-scale. Analysis of the tellurium and copper groups of *A. A. Noyes* and *W. C. Bray*. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 294 (1939).

Anderson, C. W. (Continental Can Company, Inc., Chicago, Ill.): Determination of antimony in white metals. A volumetric semimicromethod. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 224 (1939).

Barac, G. (Institut de Clinic et de Policlinic Médicales, Université de Liège, Professeur *L. Brull*, et Fonds National Belge de la Recherche Scientifique): Précisions sur la technique de dosage du phosphore suivant *Bell-Doisy-Briggs*. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 139 (1939).

Butler, A. Qu. und *Burdett, R. A.* (Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo.): Determination of iodine in sodium tetraiodophenolphtaleine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 237 (1939).

Byers, D. H. und *Mellon, M. G.* (Purdue University, Lafayette, Ind.): Colorimetric determination of chlorine with *p*-aminodimethylaniline. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 202 (1939).

---

[1] Umfaßt die Literatur des Zeitraumes vom 20. Juni bis 31. Oktober 1939.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem.; Spectrochim. Acta; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Analyst; J. chem. Soc. London; Nature; C. R. Acad. Sci.; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; J. Amer. chem. Soc.; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; J. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Charlot, G. (Laboratoire de Chimie analytique de l'École de Physique et de Chimie Industrielle): Recherche du cérium et dosage de petites quantités au moyen de l'orthophenanthroline ferreuse. Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1126 (1939).

Claassen, A. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken, Holland): Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure. Z. analyt. Chem. **117**, 252 (1939). Halbmikromethode.

Fahey, J. J. (Geological Survey, U. S. Department of the Interior, Washington, D. C.): Colorimetric determination of fluorine with ferron. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 362 (1939).

Fairchild, J. G. (U. S. Geological Survey, Washington, D. C.): Separation of cobalt from manganese. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 326 (1939).

Feigl, F. (Gent, Chemisches Laboratorium der Société Belge de Recherches et d'Études): Beiträge zur anorganischen Tüpfelanalyse. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 471 (1939).

Gruzewska, Z. und *Roussel, G.* (keine Ortsangabe): Dosage de zinc en présence de fer, de cuivre, de manganèse et de magnésium dans les tissus organiques. C. R. Soc. Biologie **130**, 1209 (1939).

Heyman, E. und *Kerley, L. F.* (Chemistry Department, University of Melbourne): A simple micro-test for copper. Analyst **64**, 502 (1939).

Holt, M. L. und *Swalheim, D.* (University of Wisconsin, Madison, Wis.): Determination of iron in tungsten and tungstic acid. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 254 (1939).

Jolibois, P. und *Bossuet, R.* (keine Ortsangabe): Sur l'analyse spectrale des solutions métalliques. C. R. Acad. Sci. **209**, 91 (1939).

Kienitz, H. und *Rombock, Lucia* (Breslau, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule): Über Mikrobestimmung des Rhodiums mit Thionalid. Z. analyt. Chem. **117**, 241 (1939).

King, W. B. und *Brown, F. E.* (Chemical Laboratory, Iowa State College Ames, Iowa): A modification of *Bettendorf*'s arsenic test. II. Catalyzed by mercury. J. Amer. chem. Soc. **61**, 968 (1939).

Kuroda, K. (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo): The occurrence of Germanium in the hot springs of Senami. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 303 (1939). Beschreibung einer spektrographischen Methode zur Bestimmung von Germanium.

Kuroda, K. (ebenda): The occurrence of beryllium in the hot springs of Matunoyama. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 305 (1939). Es wird eine Methode zur Bestimmung von Beryllium beschrieben.

Lambie, D. A. (The Sir John Cass Technical Institute, Aldgate, London, E. C. 3): Studies in the analytical chemistry of tungsten I. Analyst **64**, 481 (1939).

Low, jr., *G. W.* und *Pryde, E. H.* (Moore Laboratory of Chemistry, Amherst College): The use of the concentration cell in quantitative analysis. The determination of fluoride. J. Amer. chem. Soc. **61**, 2237 (1939).

Mahr, C. und *Ohle, Hertha* (Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe): Maßanalytische Bestimmung von Chlorat und Bromat. Z. analyt. Chem. **117**, 389 (1939).

Main, E. R. und *Shinn, L. E.* (Institute of Pathology, The Western Pennsylvania Hospital, Pittsburg): The determination of hydrogenperoxyde in bacterial cultures. J. biol. Chemistry **128**, 417 (1939).

Martin, H., Oettinger, W. und *Kuhn, W.* (Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel, Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen a. Rh., und Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel): Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor im Phosgen. Z. analyt. Chem. **117**, 305 (1939).

Masterman, A. T. (Milton Proprietary Ltd., 10–12, Brewery Road, London, N. 7): Colour tests for chlorine, ozone and hypochlorites with methane base. Analyst **64**, 492 (1939).

McClure, F. J. (National Institute of Health, U. S. Public Health Service, D. C.): Microdetermination of fluorine by thorium nitrate titration. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 171 (1939).

Mehlig, J. P. (Oregon State College, Corvallis, Ore.): Colorimetric determination of manganese with periodate. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 274 (1939).

van der Meulen, J. H. (keine Ortsangabe): Das Ferro-Molybdatreagens zum Nachweis geringer Mengen Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure und arseniger Säure. Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **58**, 841 (1939).

Meyer, J. und *Fau, Hsue-Wen* (Allgem. Chemisches Institut der Technischen Hochschule Breslau): Die Bestimmung sehr kleiner Blausäuremengen. Die Gasmaske **11**, 17 (1939).

Naftel, J. A. (Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn, Ala.): Colorimetric microdetermination of boron. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 407 (1939).

Nichols, M. L. und *Schempf, J. M.* (Cornell University, Ithaka, N. Y.): Separation and determination of aluminium and beryllium using tannin. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 278 (1939).

Nilsson, G. (Nobel-Institute, Stockholm, 50): A characteristic reaction of dithio-oxamide with ferrous ion. Analyst **64**, 501 (1939).

Pereira, R. S. (keine Ortsangabe): Sur la détermination spectrophotométrique de l'acide phosphorique au moyen de la réaction céruléomolybdique de *Dénigès*. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 827 (1939).

Perley, G. A. (Leeds & Northrup Co., Philadelphia, Penna.): Determination of dissolved oxygen in aqueous solutions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 240 (1939).

Read, F. E. (Glaxo Laboratories Ltd., Greenford, Middlesex): The determination of manganese especially in biological material. Analyst **64**, 586 (1939).

Robinson, R. G. (Britannia Lead Co., Ltd., Northfleet, Kent): A rapid method for the determination of traces of bismuth in lead. Analyst **64**, 402 (1939).

Roelen, Liselotte (Analytisches Versuchslaboratorium der Vereinigten Aluminium-Werke, Lautawerk): Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid in Aluminium, Tonerde, Tonerdehydrat und Aluminatlaugen. Z. analyt. Chem. **117**, 385 (1939).

Roller, P. S. und *Ervin*, jr., *G.* (Bureau of Mines, College Park, Md.): Determining carbon dioxide. A rapid turbidimetric method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 150 (1939).

Saddy, J. (keine Ortsangabe): Sensibilisation du sulfure de zinc phosphorescent à l'action des rayons rouges. C. R. Acad. Sci. **209**, 93 (1939).

Saifer, A. und *Hughes, J.* (Chemistry Division of the Department of Pathology, Queens General Hospital, Jamaica, N. Y.): Determination of chlorides in biological fluids by the use of absorption indicators. The use of dichlorofluorescein for the volumetric microdetermination of chlorides in zinc filtrates of biological fluids. J. biol. Chemistry **129**, 273 (1939).

Sarudi, J. (v. Stettina) (Königl. ungar. Landwirtschaftlich-chemische Paprikaversuchsstation in Szeged, Ungarn): Beiträge zur Bestimmung des Zinks als Zink-Quecksilberrhodanid. Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 297 (1939).

Schulek, E. und *Floderer, J.* (Chemische Abteilung des Königl. ungarisch. Staatl. Hygien. Instituts, Budapest): Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, beziehungsweise von organischen Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate. Z. analyt. Chem. **117**, 176 (1939).

Sobel, A. E. und *Sobel, B. A.* (Pediatric Research Laboratory and Division of Biochemistry, The Jewish Hospital of Brooklyn, New York): Microestimation of calcium in serum. J. biol. Chemistry **129**, 721 (1939).

Stanley, S. G. (Aeronautical Inspection Department Test House, R. A. F., No. 1, Maintenance Unit, Kidbrooke, S. E. 3): Determination of aluminium by precipitation with 8-hydroxyquinoline from mineral acid solution; separation from large amounts of magnesium. Analyst **64**, 577 (1939).

Straumanis, M. und *Ogrinš, Br.* (Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands): Gravimetrische Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd. Z. analyt. Chem. **117**, 30 (1939).

Tritton, S. M. (27, Exeter Gardens, Ilford, Essex): The evaluation of hydrogen peroxide. Analyst **64**, 469 (1939).

Wartenberg, H. (Göttingen): Über Kupferfluoride. Z. anorg. allg. Chem. **241**, 381 (1939).

Whymper, H. und *Wright, J. S.* (Birmetals Ltd., Woodgate, Quinton, Birmingham, 32): The determination of copper. Analyst **64**, 418 (1939).

Willard, H. H. und *Smith, G. M.* (University of Michigan, Ann Arbor, Mich.): Tetraphenylarsonium chloride as an analytical reagent. Titration by iodine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 186 (1939).

Willard, H. H. und *Smith, G. M.* (ebenda): Tetraphenylarsonium chloride as an analytical reagent. Determination of mercury, tin, cadmium, and zinc. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 269 (1939).

Willard, H. H. und *Smith, G. M.* (ebenda): Tetraphenylarsonium chloride as an analytical reagent. Determination of rhenium. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 305 (1939).

Yoe, J. H. und *Overholser, L. G.* (Cobb Chemical Laboratory, University of Virginia): The colorimetric determination of palladium with *p*-nitrosodiphenylamine. J. Amer. chem. Soc. **61**, 2058 (1939).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Benedetti-Pichler, A. A. (New York University, New York, N. Y.): Analytical balances in quantitative microanalyses. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 226 (1939).

Benkers, M. C. F. (London, Applied Physical Chemistry Laboratory, Imperial College of Science): Crystal growth of sodium chloride on galena. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 435 (1939). Einige Vergrößerungen.

Hamaker, H. C. (Eindhoven, Holland, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken): Adsorption of iodine vapour by powders. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 903 (1939).

Kirk, P. L. und *Gibson, C. S.* (University of California, Berkeley, Calif.): Refractive index measurements in qualitative organic microanalysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 403 (1939).

Kohlschütter, V. und *Stocker, E.* (Bern, Chemisches Institut der Universität): Kathodische Metallabscheidung in festen Elektrolyten. Helv. chim. Acta **22**, 869 (1939).

Krustinsons, J. (Riga, Analytisches Laboratorium der Lettländischen Universität): Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen. I. $CaC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$. Z. analyt. Chem. **117**, 330 (1939).

Schwarz, K. E. und *Stockert, R.* (keine Ortsangabe): Die elektrolytische Wanderung des Goldes in festen Blei-Gold-Legierungen. Z. Elektrochem. **45**, 464 (1939).

Stock, A. (Laboratorium Stock, Berlin-Dahlem): Grenzschichtenerscheinungen und die mikroanalytische Quecksilberbestimmung. (XXIX. Mitteilung über Wirkung und Verbreitung des Quecksilbers.) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1844 (1939).

Tauzin, P. (keine Ortsangabe): Ultramicroscopie à grande distance frontale pour l'étude des aérosols. C. R. Acad. Sci. **209**, 27 (1939).

Young, R. C., Goodman, Cl. und *Koritz, J.* (Research Laboratory of Inorganic Chemistry, No. 68, and of the George Eastman Laboratory of Physics of the Massachusetts Institute of Technology): The determination of the vapour pressure of thorium acetylacetonate by radioactivity measurements. J. Amer. chem. Soc. **61**, 876 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Baranowski, T. (Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine, Université de Lwow, Pologne): Protéines cristallisables de l'extrait musculaire de lapin. C. R. Soc. Biologie **130**, 1182 (1939).

Baranowski, T. (Medizinisch-chemisches Institut der Universität Lwow): Die Isolierung von kristallisierten Proteinen aus Kaninchenmuskeln. Z. physiol. Chem. **260**, 43 (1939). Mikrokristallbilder.

Bergmann, M. und *Stein, W. H.* (Laboratories of the Rockefeller Institute for Medical Research New York): A new principle for the determination of amino acids and its application to collagen and gelatin. J. biol. Chemistry **128**, 217 (1939).

Binkley, S. B., MacCorquodale, D. W., Thayer, S. A. und *Doisy, E. A.* (Laboratory of Biological Chemistry, Saint Louis University, School of Medicine, St. Louis): The isolation of vitamin K_1. J. biol. Chemistry **130**, 219 (1939). Ein Mikrokristallbild.

Block, R. J. und *Bolling, Diana* (Department of Chemistry New York, State Psychiatric Institute and Hospital, New York): The microestimation of threonine. J. biol. Chemistry **130**, 365 (1939).

Böeseken, J. und *Roos, J. B.* (Delft): La préparation du méta- et du para-bis(diméthyl-2′,3′-pyrazolon-5′-yl-1′)-benzène (m- et p-di-antipyrines). Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 58 (1939). Vergrößerung.

Bolliger, A. (Gordon Craig Research Laboratory, University of Sidney): The volumetric determination of organic picrates and picrolonates with methylene blue. Analyst **64**, 416 (1939).

Bouvet, P. (Laboratoire de Biologie Appliquée, Carrion): Observation sur la réaction donnée par l'adrénaline avec les sels mercuriques. Applications analytiques. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 695 (1939).

Bratton, C. und *Marshall*, jr., *E. K.* with the technical assistance of *Dorothea Babbitt* and *Alma R. Hendrikson* (Department of Pharmacology and Experimental Therapeutics, The John Hopkins University, Baltimore): A new coupling component for sulfanilamide determination. J. biol. Chemistry **128**, 537 (1939).

Buxton, L. O. (National Oil Products Co., Harrison, N. J.): Carotenoids in yellow corn. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 128 (1939).

Chargaff, E. (Department of Biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): Unstable isotopes. I. The determination of radioactive isotopes in organic material. J. biol. Chemistry **128**, 579 (1939).

Chevallier, A., Dubouloz, P. und *Matheron, R.* (Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine, Marseille): Sur le dosage de la vitamine A sous la forme alcool. C. R. Soc. Biologie **131**, 372 (1939).

v. Christiani, A. und *Anger, V.* (Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien): Berichtigung zur Arbeit: Über einen empfind-

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, VI und VII.

lichen Nachweis von Ergosterin und über eine Unterscheidung von Ergosterin und Ergosterinester. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1482 (1939).

Deijs, W. B. (Buitenzorg, West-Java Experimental Station): Catechins isolated from tea leaves. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 805 (1939). Mikrokristallbilder.

Eck, J. C. und *Thomas, B. H.* (Animal Chemistry and Nutrition Subsection, Agricultural Experiment Station, Iowa State College, Ames): The chemical activation of sterols. VI. A study of various reagents in chemical activation and in sterol color reactions. J. biol. Chemistry **128**, 267 (1939).

Elek, A. (Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y.): Microdetermination of alkoxylgroups. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 174 (1939).

Emmerie, E. und *Engel, Chr.* (Utrecht, Laboratory of Hygiene of the University): Colorimetric determination of tocopherol (vitamin E). II. Absorption experiments. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 283 (1939).

Epprecht, A. G. und *Hornung, B.* (London, Imperial College of Science and Technology, Organ.-chem. Department): Einfacher und empfindlicher Stickstoffnachweis für das organische Laboratorium. Helv. chim. Acta **22**, 925 (1939).

Fearon, W. R. (Department of Physiology, Trinity College, Dublin): 110. The carbamido diacetyl reaction: a test for citrulline. Biochemical J. **33**, 902 (1939). Die Testmethode kann direkt auf die Proteine angewendet werden.

Gysel, H. (Basel, Analytisches Laboratorium der Ciba): Beitrag zur mikrogasanalytischen Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Verbindungen. Helv. chim. Acta **22**, 1088 (1939).

Hansen, K. und *Dybing, O.* (Pharmakologisches Institut der Universität Oslo): Quantitative Mikrobestimmung von Deutero-äthyläther, $C_2D_5OC_2D_5$. Biochem. Z. **301**, 226 (1939).

van Hulssen, C. J. und *Koolhaas, D. R.* (Buitenzorg, Niederländisch-Indien, Laboratorium voor Scheikundig Onderzoek): Die Bestimmung von Catechin und Catechin-Gerbstoff in Gambir. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 831 (1939).

Ing, H. R. und *Bergmann, M.* (Laboratories of the Rockefeller Institute for Medical Research, New York): Semimicro-estimation of amino acids. J. biol. Chemistry **129**, 603 (1939).

Kirk, Mary Mann und *Tressler, D. K.* (New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, N. Y.): Determination of ascorbic acid. Electrometric titration method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 322 (1939).

Komm, E. und *Pinder, H.* (Institut für Lebensmittel und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dresden): Über die Kreatininbestimmung mit m-Dinitrobenzoesäure. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 113 (1939). Die Bestimmungsmethode kann auch für medizinische Untersuchungen und zur Bestimmung von Kreatinin in Lebensmitteln verwendet werden.

Krebs, H. A. und *Örström, A.* (Department of Biochemistry, University of Sheffield): 120. Microdetermination of hypoxanthine and xanthine. Biochemical J. **33**, 984 (1939).

Kuhn, R. und *Löw, Irmentraut* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie): Über eine spezifische Farbreaktion des Adermins. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1453 (1939).

Kuhn, R. und *Wallenfels, K.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Physiologie, und Stazione Zoologica Neapel): Über die chemische Natur des Stoffes, den die Eier des Seeigels *(Arbacia pustulosa)* absondern, um die Spermatozoen anzulocken. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1407 (1939). Mikromethodik; Vergrößerungen.

Masterman, A. T. (Milton Proprietary Ltd., 10–12, Brewery Road, London, N. 7): Colour tests for chlorine, ozone, and hypochlorites with methane base. Analyst **64**, 492 (1939).

Niederl, J. B., Niederl, V., Nagel, R. H. und *Benedetti-Pichler, A. A.* (New York University, New York, N. Y.): Quantitative organic elementary microanalysis without a microbalance. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 412 (1939).

Nicloux, M. (Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strassbourg): Titrage final de l'ammoniaque, dans le microdosage de l'azote par la méthode de *Kjeldahl.* Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 483 (1939).

Nilsson, G. (Nobel-Institute, Stockholm, 50): A characteristic reaction of dithio-oxamide with ferrous ion. Analyst **64**, 501 (1939).

Noyons, E. C. (Eindhoven, Laboratorium of the R. C. Binnen-Ziekenhuis, Managing-Physicians Dr. T. J. J. H. Meuwissen): Jodometric determination of small quantities of glucose. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 17 (1939).

Rabald, E. und *Dietrich, H.* (Wissenschaftliches Laboratorium der C. F. Boehringer & Söhne G. m. b. H., Mannheim): Herstellung von Testosteronglukosid. Z. physiol. Chem. **259**, 251 (1939). Mikrophotographien.

Reich, W. S. (Institut de Biologie Physico-chimique, Service de Biochimie Paris, and the Biochemical Department, Lister Institute, London): 123. A method for the separation of sugars by the chromatographic adsorption of their coloured esters. I. Separation of glucose and fructose. Biochemical J. **33**, 1000 (1939). Abtrennungsmöglichkeit für sehr kleine Mengen.

Rodden, C. J. (National Bureau of Standards, Washington, D. C.): Handling of hygroscopic substances in the microchemical determination of carbon and hydrogen. Ind Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 405 (1939).

Ruigh, Wm. L. (Merck & Co., Inc., Rahway, N. Y.): A modified *Beilstein* test for halogens in volatile organic compounds. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 250 (1939).

Sah, P. P. T. (Peking [China], Chemistry Department, The Catholic University): β-Naphtazide and β-naphtylisocyanate as reagents for the identification of phenols. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 453 (1939).

Sah, P. P. T. (ebenda): 3,5-Dinitro-4-methylbenzazide as a reagent for the identification of phenols. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 582 (1939). Mikroreagens?

Sah, P. P. T. und *Cheng, Pang-Yen* (ebenda): p-Bromobenzazide as a reagent for the identification of phenols. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 591 (1939).

Sah, P. P. T. und *Chiao, Shou-Hsun* (ebenda): p-Nitrobenzazide as a reagent for the identification of phenols. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 595 (1939).

Schöpf, C. und *Kottler, A.* (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt): Zur Kenntnis des Xanthopterins. Liebigs Ann. Chem. **539**, 128 (1939).

Schöpf, C., Kottler, A. und *Reichert, R.* (ebenda): Allantoin als Spaltstück des Pigments von Pieriden. Liebigs Ann. Chem. **539**, 168 (1939).

Schulek, E. und *Floderer, J.* (Chemische Abteilung des Königl. Ungar. Staatl. Hygien. Institutes, Budapest): Neues Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Vitamin C. Angew. Chem. **52**, 615 (1939).

Schulek, E. und *Rósza, P.* (ebenda): Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption. Z. analyt. Chem. **117**, 400 (1939).

Smith, G. B. L. und *Wheat, Th. G.* (Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.): Identification of aldehydes and ketones by estimation of hydrazine nitrogen according to the *Jamieson* method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 200 (1939).

Stenger, V. A., Shrader, S. A. und *Beshgetoor, A. W.* (The Dow Chemical Company Midland, Mich.): Analytical methods for methylbromide. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 121 (1939).

Stewart, V. E. (Chemical Laboratory of the Florida State Racing Commission, Miami, Fla.): Microidentification of metrazole in mixed aqueous solutions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 345 (1939).

Thomas, L. E., Ingalls, J. K. und *Luck, J. M.* (Biochemical Laboratory, Stanford University, California, and Department of Biochemistry, University of Missouri, Columbia): The determination of arginine in the presence of other amino acids by means of the *Sakaguchi* reaction. J. biol. Chemistry **129**, 263 (1939). Es wird eine Modifikation der Methode nach *Weber* und *Jorpes-Thorén* für die Argininbestimmung beschrieben, die auf der *Sakaguchi*-Reaktion beruht.

Toennies, G. und *Callan, Th. P.* (Lankenau Hospital Research Institute, Philadelphia): Methionine studies. III. A comparison of oxidative reactions of methionine, cysteine and cystine. Determination of methionine by hydrogenperoxide oxidation. J. biol. Chemistry **129**, 481 (1939).

Umezawa, Sumio (Chemisches Institut der Kaiserl. Hokkaido Universität, Sapporo): Zur Mikrobestimmung des Selens in organischen Verbindungen. Bull chem. Soc. Japan **14**, 153 (1939).

Vinet, A. (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences à l'Institut Pasteur: Professeur: *M. Javillier*): Sur le dosage de l'adrénaline par une nouvelle technique colorimétrique. L'adrénaline virtuelle. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 678 (1939).

Willard, H. H. und *Smith, G. M.* (University of Michigan, Ann Arbor, Mich.): Tetraphenylarsonium chloride as an analytical reagent. Titration by iodine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 186 (1939).

Wilson, C. W. (California Fruit Growers Exchange Research Department): A study of the boric acid color reaction of flavone derivatives. J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 (1939).

Zechmeister, L. und *Tuszon, P.* (Chemisches Institut der Universität Pécs, Ungarn): Umkehrbare Isomerisierung von Carotinoiden durch Jodkatalyse. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1340 (1939).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Ackermann, D. und *Wasmuth, W.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Zur Kenntnis der Beziehung des Histamins zum anaphylaktischen Schock. Z. physiol. Chem. **260**, 155 (1939).

Agner, K. (Stockholm, Biochemische Abteilung des Medizinischen Nobel-Institutes und des Karolinischen Institutes): Weitere Untersuchung über die Leberkatalase. Naturwiss. **27**, 418 (1939).

Albers, D. (Chemische Abteilung des Pathologischen Institutes der Universität Berlin): Trennung der Phosphatasen in Protein und prosthetische Gruppe. I. Mitteilung. Die Trennung der alkalischen Nierenphosphatase in Protein und prosthetische Gruppe. Z. physiol. Chem. **261**, 43 (1939).

Allport, N. L. und *Moon, C. D. B.* (The British Drug House, Ltd., Graham Street, London, N. 1): The determination of traces of zinc in biological material and natural waters. Analyst **64**, 395 (1939).

Almquist, H. J. und *Klose, A. A.* (Division of Poultry Husbandry, Department of Agriculture, University of California, Berkeley, Calif.): Color reactions in vitamin K concentrates. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1610 (1939). Communication to the editor.

Almquist, H. J. und *Klose, A. A.* (ebenda): The antihemorrhagic activity of pure synthetic phtiocol. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1611 (1939).

Almquist, H. J. und *Klose, A. A.* (ebenda): The antihemorrhagic activity of certain naphtoquinones. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1923 (1939). Communication to the editor.

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Z. physiol. Chem.; Biochem. Z.; Biochemical J.; Bull. Soc. Chim. biol.; C. R. Soc. Biologie; J. biol. Chemistry; J. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Andersch, Marie und *Fay, Marion* (Laboratory of Physiological Chemistry, Women's Medical College of Pennsylvania, Philadelphia): The Biochemistry of strontium. J. biol. Chemistry **128**, III (1939).

Ansbacher, S. und *Fernholz, E.* (The Squibb Institute for Medical Research, Division of Organic Chemistry, New Brunswick, New Jersey): Simple compounds with vitamin K activity. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1924 (1939). Communication to the editor.

Appel, W. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Würzburg): Über das biologische Verhalten des Canavanins und Desaminocanavanins. Z. physiol. Chem. **260**, 148 (1939).

Atkin, L., Schultz, A. S. und *Frey, Ch. N.* (The Fleischmann Laboratories of Standard Brands, Inc., New York): Ultramicrodetermination of thiamine by the fermentation method. J. biol. Chemistry **129**, 471 (1939).

Bambach, K. (Kettering Laboratory of Applied Physiology, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio): Determination of lead by dithizone. Modifications and improvements of the *Hubbard-Clifford-Wichmann* method as applied to biological material. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 400 (1939).

Barac, G. (Institut de Clinic et de Policlinic Médicales, Université de Liège, Professeur *L. Brull*, et Fonds National Belge de la Recherche Scientifique): Précisions sur la technique de dosage du phosphore suivant *Bell-Doisy-Briggs*. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 139 (1939).

Baudouin, A. und *Levin, J.* (keine Ortsangabe): Dosage de quelques électrolytes dans l'ultra-filtrat de substance cérébrale. C. R. Soc. Biologie **131**, 1046 (1939).

Baucke, J. (Physiologisches Institut der Universität Rostock): Über die Brauchbarkeit des Thiochromverfahrens für die Untersuchung des Vitamin-B_1-Haushaltes. Klin. Wschr. **18**, 1128 (1939).

Baur, E. (Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Eidgen. Technischen Hochschule): Inhibitoren der Katalase und Tyrosinase. Helv. chim. Acta **22**, 810 (1939).

Baur, E. (ebenda): Inhibitoren der Gujakbläuung. Helv. chim. Acta **22**, 818 (1939).

Bierry, H., Gouzon, B. und *Magnan, C.* (keine Ortsangabe): Sur le dosage du sucre protéidique et de ses constituants. C. R. Soc. Biologie **130**, 1454 (1939).

Binkley, S. B., McCorquodale, D. W., Thayer, S. A. und *Doisy, E. A.* (Laboratory of Biological Chemistry, St. Louis, University School of Medicine, St. Louis): The isolation of vitamin K_1. J. biol. Chemistry **130**, 219 (1939). Ein Mikrokristallbild.

Böhm, F. (Laboratorium der Lungenheilstätte der Allgemeinen Pensionsanstalt in Neu-Schmecks, Slowakei): Über in vivo indoxylbildende Verbindungen der o-Nitrozimtsäure. Z. physiol. Chem. **260**, 1 (1939).

Bouvet, P. (Laboratoire de Biologie Appliquée Carrion): Observations sur la réaction donnée par l'adrénaline avec les sels mercuriques. Applications analytiques. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 695 (1939).

Brooks, G. (keine Ortsangabe): Étude chimique et spectrographique de la fluorescence des venins de serpents. C. R. Acad. Sci. **209**, 248 (1939).

Carayon-Gentil, A. (Laboratoire de Biologie expérimentale de l'École pratique des Hautes-Études): Recherche et dosage de la choline chez les Invertebrés à l'aide des méthodes biologiques, microchimique et chimique. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 509 (1939).

Chargaff, E. (Department of biological Chemistry, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York): Unstable isotopes. II. The relative speed of formation of lecithine and cephaline in the body. J. biol. Chemistry **128**, 587 (1939).

Chargaff, E. und *Cohen, S. S.* (ebenda): On lysophosphatides. J. biol. Chemistry **129**, 619 (1939).

Chèvremont, M. und *Comhaire, S.* (Laboratoire de recherches chimiques et d'anatomie pathologique de l'Université de Liège): Fluctuations des taux de la vitamine B_2 et du ferment jaune dans différents organes du cobaye sous l'influence du cyclopentyldinitrophénol. C. R. Soc. Biologie **131**, 143 (1939).

Deichmann, W. und *Scott, E. W.* (Kettering Laboratory of Applied Physiology, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio): Quantitative estimation of phenol and related compounds in tissues. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 423 (1939).

Diemair, W. und *Fox, H.* (Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt am Main): Frage der Chemie der „natürlichen" Antioxydantien. (Vorläufige Mitteilung.) Angew. Chem. **52**, 484 (1939).

Dohan, Janetta Sch. und *Woodward, Gladys E.* (Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia): Electrolytic reduction and determination of oxidized glutathione. J. biol. Chemistry **129**, 393 (1939).

Drabkin, D. L. und *Singer, R. B.* (Department of Physiological Chemistry, School of Medicine, University of Pennsylvania, Philadelphia): Spectrophotometric studies. VI. A study of the absorption spectra of non-hemolyzed erythrocytes and of scattering of light by suspensions of particles with a note upon the spectrophotometric determination of the p_H within the erythrocyte. J. biol. Chemistry **129**, 739 (1939).

Druckrey, H., Herken, H. und *Brock, N.* (Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität): Über die Bedeutung des Kaliums für lebende Gewebe. Naturwiss. **27**, 418 (1939).

Eakin, R. E. und *Williams, R. J.* (Department of Chemistry, Oregon State College, Corvallis, Ore.): Vitamin B_6 as a yeast nutrilite. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1932 (1939).

Eisenbrand, J. und *Picher, H.* (Pharmazeutisches Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.-Höchst): Über den polarographischen Nachweis von biologisch wichtigen Ketonen der Steringruppe. Z. physiol. Chem. **260**, 83 (1939).

Emmerie, E. und *Engel, Chr.* (Utrecht, The Laboratory of Hygiene of the University): Colorimetric determination of tocopherol (vitamin E). II. Absorption experiments. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 283 (1939).

Emmerie, E. und *Engel, Chr.* (ebenda): Colorimetric determination of tocopherol (vitamin E). III. Estimation of tocopherol in blood serum. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 895 (1939).

Fenn, W. O. (Department of Physiology, School of Medicine and Dentistry, University of Rochester, Rochester, New York): The deposition of potassium and phosphate with glykogen in rat livers. J. biol. Chemistry **128**, 297 (1939).

Fernholz, A., Ansbacher, S. und *Moore, Mildred, L.* (The Suibb Institute for Medical Research, Division of Organic Chemistry, New Brunswick, New Jersey): On the color reaction for vitamin K. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1613 (1939).

Fieser, L. F., Bouwen, D. M., Campbell, W. P., Fieser, Mary, Fry, E. M., Jones, R. N. (Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass.) und *Riegel, B., Schweitzer, C. E., Smith, P. G.* (Department of Chemistry, Northwestern University, Evanston, Illinois): Quinones having vitamin K activity. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1925 (1939).

Fieser, L. F., Bouwen, D. M., Campbell, W. P., Fry, E. M. und *Gates*, jr., *M. D.* (Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass.): Synthesis of antihemorrhagic compounds. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1927 (1939).

Fierz, F. (Biochemisches Laboratorium des Technisch-chemischen Instituts der E. T. H. und Pathologisch-anatomisches Institut der Universität Zürich): 121. Über die Wirkung von weiblichen Sexualhormonen auf die Meerschweinchenzitze. A. Zur quantitativen Auswertung des lokalen *Nipple*-Test. B. Hyperpigmentierung nach lokaler Applikation von weiblichem Sexualhormon. Helv. chim. Acta **22**, 989 (1939).

Florkin, M. und *Bosson, Ghislaine* (Laboratoire de Chimie physiologique de l'Université de Liège): Technique de submicroanalyse biochimique. I. Glycémie vraie (2,5—30γ). — II. Acide allantoïque (0,5—5,0 γ). Bull. Soc. chim. Biol. **21**, 665 (1939).

Friend, D. G. und *Robinson, R. W.* (Department of Biochemistry of the Harvard Medical School and the Medical Clinics of the Peter Bent Brigham Hospital, Boston): Action of sodium thiocyanate upon tissue oxygen consumption. J. Lab. clin. Med. **24**, 832 (1939).

Fujita, Akiji, Ebihara, Tsumotu und *Numata, Isamu* (Biochemisches Laboratorium des Kitasato-Institutes in Tokio): Über die Oxydation der Ascorbinsäure durch Hämoglobin. Biochem. Z. **301**, 245 (1939).

Fujita, Akiji, Hata, Toju, Numata, Isamu und *Masanobu, Ajisaka* (ebenda): Über die Bestimmung von Cytochrom C in Geweben. Biochem. Z. **301**, 376 (1939).

Gatet, Mandillon und *Espil, L.* (keine Ortsangabe): Dosage de la vitamine C et des acides cétoniques dans le sang. Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 1148 (1939).

Gautrelet, J. und *Scheiner, H.* (Laboratoire de Biologie expérimentale de l'École pratique des Hautes Études): Détermination du pouvoir anticholinésterasique de différentes substances par la méthode de la décontraction du muscle droit de l'abdomen de la grenouille contractée par l'acétylcholine. C. R. Soc. Biologie **131**, 738 (1939).

Gortner, R. A., jr. und *Lewis, H. B.* (Medical School, University of Michigan, Ann Arbor, Mich.): Quantitative determination of selenium in tissues and feces. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 198 (1939).

Gruzewska, G. und *Roussel, G.* (keine Ortsangabe): La recherche du manganèse dans les tissus organiques. Le manganèse dans le foie foetal au cours de son developpement. Bull. Soc. chim. Biol. **21**, 730 (1939).

Gruzewska, G. und *Roussel, G.* (keine Ortsangabe): Dosage de zinc en présence de fer, de cuivre, de manganèse dans les tissus organiques. C. R. Soc. Biologie **130**, 1209 (1939).

Howell, St. F. (Department of Physiology and Biochemistry, Cornell University, Medical College, Ithaca): The determination of the urea in chicken blood. J. biol. Chemistry **128**, 573 (1939).

Horecker, B. L., Stolz, E. und *Hogness, T. R.* (George Herbert Jones Chemical Laboratory of the University of Chicago, Chicago): The promoting effect of aluminium, chromium, and the rare earths in the succinic dehydrogenase-cytochrome-system. J. biol. Chemistry **128**, 251 (1939).

Hubbard, D. M. (Kettering Laboratory of Applied Physiology, University of Cincinnati, Ohio): Determination of bismuth in biological material. A photometric dithizone method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 343 (1939).

Huhn, O. (Medizinische Klinik der Staatlichen Akademie für praktische Medizin zu Danzig): Methodik der Thiochrombestimmung. Klin. Wschr. **18**, 1094 (1939).

Jacobs, J. D. und *Laqueur, E.* (Pharmaco-therapeutic Laboratory of the University of Amsterdam): The isolation of a keto-lactone from the urine of pregnant mares. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 77 (1939).

Jayle, M.-F. (Laboratoire de Chimie médicale. Faculté de Médecine de Paris): Étude comparative de l'action catalytique des peroxydases végétales et de l'hémoglobine. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 14 (1939).

Johnson, W. A. (Department of Biochemistry, University of Sheffield): 127. Aconitase. Biochemical J. **33**, 1146 (1939). Ausarbeitung einer quantitativen Methode zur Bestimmung von Aconitsäure.

Junowicz-Kocholaty, R., und *Hogness, T. R.* (George Herbert Jones Chemical Laboratory of the University of Chicago, Chicago): The spectroscopic determination of cytochrome C and its distribution in some mammalian tissues. J. biol. Chemistry **129**, 569 (1939).

Karrer, P. und *Keller, H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Bestimmung von Nicotinsäureamid in tierischen Organen. Helv. chim. Acta **22**, 1292 (1939).

Klein, W. und *Malamani, V.* (Medizinische Klinik in Freiburg i. Br.): Über die enzymatische Spaltbarkeit der Cholesterinphosphorsäure. Z. physiol. Chem. **259**, 263 (1939).

Klein, W. (ebenda): Über die enzymatische Hydrolyse der Cholesterinester. II. Z. physiol. Chem. **259**, 268 (1939).

Kohn, H. J. und *Klein, J. R.* (Departments of Physiology and Pharmacology and of Biochemistry, Duke University, School of Medicine, Durham, North-Carolina): The synthesis of cozymase and of factor V from nicotinic acid by the human erythrocyte in vitro and in vivo. J. biol. Chemistry **130**, 1 (1939).

Koschara, W. und *Hang, H.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen): Über die physiologische Bedeutung des Uropterins. Z. physiol. Chem. **259**, 97 (1939).

Kuhn, R. und *Löw, Irmentraut* (Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie): Über eine spezifische Farbreaktion des Adermins. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1453 (1939).

Kuhn, R., Wallenfels, K. und *Weygand, F.* (ebenda): Zur Spezifität des Vitamins K. Naturwiss. **27**, 518 (1939).

Kuhn, R. und *Wallenfels, K.* (ebenda): Über die Sexualstoffe der Seeigel. Naturwiss. **27**, 433 (1939).

Krebs, H. A. und *Örström, A.* (Department of Biochemistry, University of Sheffield): 120. Microdetermination of hypoxanthine and xanthine. Biochemical J. **33**, 984 (1939).

Larsen, P. (Kopenhagen, Pflanzenphysiologisches Laboratorium der Universität): Skototenin, ein neuer Streckungswuchsstoff der höheren Pflanzen. Naturwiss. **27**, 549 (1939).

Lechner, R. (Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Berlin): Über die Ausnützung der Pentosen bei der biologischen Eiweißsynthese. IV. Mitteilung Züchtung von *Torula utilis* in Xylose und Xylose-Glukosemischungen. Biochem. Z. **301**, 170 (1939).

Lipschitz, W. L. und *Bueding, E.* (Biochemical Institute of the University of Istanbul, Istanbul, Turkey): Mechanism of the biological formation of conjugated glucuronic acids. J. biol. Chemistry **129**, 333 (1939). Beschreibung einer Methode für die Abscheidung und Bestimmung der gekuppelten Glukuronsäure.

Lohmann, K. und *Kossel, A. J.* (Berlin, Physiologisch-chemisches Institut der Universität): Über die Einwirkung des Zinks und anderer Metalle auf die Carboxylase. Naturwiss. **27**, 595 (1939).

Maschmann, E. (Frankfurt a. M., Biochemische Abteilung des Forschungsinstitutes für Chemotherapie): Über die Anaerobiase. Naturwiss. **27**, 628 (1939).

Massart, L. und *Dufait, R.* (Gent [Belgien], Institut für veterinäre Physiologie der Universität): Enzymatische Hydrolyse des Acetylaneurins. Naturwiss. **27**, 567 (1939).

Mentzer, C., Corteggiani, E. und *Carayon-Gentil, A.* (Laboratoire de Biologie expérimentale de l'École pratique des Hautes Études): Technique simplifiée d'acétylation de la choline permettant le dosage biologique de petites quantités de cette substance dans les extraits d'organes. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 503 (1939).

Mercier, F. und *Macary, S.* (Laboratoire de pharmacodynamie et matière médicale de la Faculté de médecine et de pharmacie, Marseille): Sur le dosage biologique des glucosides de l'*Adonis vernalis* chez le cobaye. C. R. Soc. Biologie **131**, 378 (1939).

Meunier, P. und *Blancpain, Cl.* (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Paris à l'Institut Pasteur. Professeur: *M. Javillier*): Nouveau procédé de dosage chimique de la vitamine B dans les milieux naturels. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 649 (1939). Die Methode ist eine Kombination der beiden Reaktionen von *Kinnersley-Peters* und *Jansen*.

Miller, B. F., Allinson, M. J. C. und *Baker, Zelma* (Department of Medicine of the University of Chicago, Chicago): Studies on the metabolism of creatine and creatinine. I. Specific enzymatic method for the analysis of creatine and creatinine in tissues. J. biol. Chemistry **130**, 383 (1939).

Moll, Th. und *Reid, A.* (Forschungsabteilung der Firma E. Merck in Darmstadt): Über die verschiedene Wirksamkeit von Vitamin-A-Konzentraten aus Fischleberölen. Z. physiol. Chem. **260**, 9 (1939).

Möller, E. F. (Pharmakologisches Institut der Universität Heidelberg): Das Wuchsstoffsystem der Milchsäurebakterien. Z. physiol. Chem. **260**, 246 (1939).

Nešpor, E. und *Wenig, K.* (Physiologisches Institut der Medizinischen Fakultät und Institut für allgemeine Zoologie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Karls-Universität in Prag): Die Wirbellosen und Ascorbinsäure (Vitamin C). Biochem. Z. **302**, 73 (1939).

Ohlmeyer, P. (Institut für Physiologie am Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg): Cozymase als wasserstoff- und phosphatübertragendes Co-Ferment der Gärung. Biochem. Z. **301**, 189 (1939).

Otto, H. und *Rühmekorb, F.* (keine Ortsangabe): Zur quantitativen Bestimmung des Vitamins B_1. Stellungnahme zu der gleichlautenden Veröffentlichung von *v. Mallinckrodt-Haupt*, Jg. 1939, S. 467 dieser Wochenschrift. Klin. Wschr. **18**, 645 (1939).

Paget, M. und *Pierrat, G.* (Laboratoire de Chimie organique et biologique de la Faculté libre de Médecine et de Pharmacie de Lille): Recherche sur le dosage du cholestérol et de ses esters. II. Sur une nouvelle méthode d'extraction du „cholestérol total". Remarqués sur la réaction de *Liebermann* qui est à la base de son dosage. Méthode d'évaluation

rapide du rapport $\frac{E}{T} : \frac{\text{Esters}}{\text{cholestérol total}}$. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 537 (1939).

Pearson, P. B. (Department of Animal Husbandry and the Agricultural Experiment Station, Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station): The nicotinic acid content of the blood of mammalia. J. biol. Chemistry **129**, 491 (1939). Beschreibung einer modifizierten Methode zur Bestimmung von Nicotinsäure in Blut.

Polonovski, M. und *Briskas, S.* (keine Ortsangabe): Le rôle des sels de cobalt dans les anémies provoquées chez le chien. C. R. Soc. Biologie **130**, 1590 (1939).

Rabald, E. und *Voss, H. E.* (Wissenschaftliches Forschungslaboratorium der C. F. Boehringer & Söhne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof): Über Vorkommen und Eigenschaften des Lactationshormons. Z. physiol. Chem. **261**, 71 (1939). Mikrobilder.

Rae, J. J. und *Eastcott, Edna V.* (Department of Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada): The effect of urea and sodium chloride on the colorimetric determination of organic phosphate by *King*'s method. J. biol. Chemistry **129**, 255 (1939).

Randoin, L. und *Leblond, C. P.* (Laboratoire de Physiologie de la Nutrition de l'École des Hautes-Études et Laboratoire de Synthèse atomique de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique): Sur la possibilité d'effectuer un dosage biochimique de la vitamine C (nouvelle méthode de dosage de l'acid ascorbique). Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 604 (1939).

Read, F. E. (Glaxo Laboratories, Ltd., Greenford, Middlesex): The determination of manganese especially in biological material. Analyst **64**, 586 (1939).

Reichel, L. und *Burkart, W.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden): Aldehydrase oder Aldehydmutase? VII. Mitteilung über Leberfermente. Z. physiol. Chem. **260**, 135 (1939).

Reiss, Charlotte (Clinique infantile de la Faculté de médecine): Remarques sur le dosage de l'acide ascorbique dans le sang. C. R. Soc. Biologie **131**, 522 (1939).

Ries, E. (Leipzig): Die Bedeutung spezifischer Mitosegifte für allgemeinere biologische Probleme. Naturwiss. **27**, 505 (1939). Eine Reihe von Mikrophotogrammen.

Rudra, M. N. (Patna, India, Department of Medical Chemistry, The Prince of Wales Medical College): Die Rolle des Mangans bei der biochemischen Synthese der Ascorbinsäure. Die Vorstufe der Ascorbinsäure im Rattengewebe. Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 315 (1939).

Saifer, A. und *Hughes, J.* (Chemistry Division of the Department of Pathology, Queens General Hospital, Jamaika, New York): Determination of chlorides in biological fluids by the use of the absorption indicators. The use of dichlorofluorescein for the volumetric microdetermination of chlorides in zinc filtrates of biological fluids. J. biol. Chemistry **129**, 273 (1939).

Scheunert, A. und *Wagner, K. H.* (Veterinär-physiologisches Institut der Universität Leipzig): Untersuchung von Aphanin und Aphanicin auf Vitamin-A-Wirkung. Z. physiol. Chem. **260**, 272 (1939).

Scheunert, A. und *Wagner, K. H.* (ebenda), Gemeinschaftsarbeit mit *Fink, H.* und *Krebs, J.* (Institut für Gärungsgewerbe und Stärkefabrikation an der Universität Berlin): Die Synthese von Vitamin B_1 und B_2 (Komplex) durch die Hefe *Torula utilis*. Biochem. Z. **302**, 1 (1939).

Schultz, A. S., Atkin, L. und *Frey, Ch. N.* (Fleischmann Laboratories, Standard Brand Incorporated, New York, N. Y.): Vitamin B_6, a growth promoting factor for yeast. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1931 (1939). Communication to the editor.

Schormüller, J. (Abteilung Biochemie des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem): Über das Vorkommen von Vitamin B_2 (Lactoflavin). IV. Mitteilung. Die Aufnahme von Lactoflavin durch Proteine. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 124 (1939).

Schroeder, E. F. und *Woodward, Gladis E.* (Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia): A titrimetric modification of the glyoxalase method for the estimation of reduced glutathione. J. biol. Chemistry **129**, 283 (1939).

Schulek, E. und *Floderer, J.* (Chemische Abteilung des Königlich-ungarischen Staatl. Hygienischen Institutes, Budapest): Neues Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Vitamin C. Angew. Chem. **52**, 615 (1939).

Snell, E. E. und *Strong, F. M.* (University of Wisconsin, Madison, Wis.): A microbiological assay for riboflavine. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 346 (1939).

Sullivan, M. X. und *Irreverre, F.* (Chemo-Medical Research Institute, Georgetown, Washington): A new and highly specific test for creatinine. J. biol. Chemistry **128**, CI (1939).

Sure, B., Theis, R. M. und *Harrelson, R. T.* (Department of Agricultural Chemistry, University of Arcansas, Fayetteville): Vitamin interrelationships. I. Influence of avitaminosis on ascorbic acid content of various tissues and endocrines. J. biol. Chemistry **129**, 245 (1939).

Thaler, H. und *Geist, G.* (Universitätsinstitut und Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München): Zur Chemie der Ketonranzigkeit. I. Mitteilung. Über den Abbau gesättigter Fettsäuren durch *Penicillium glaucum*. Biochem. Z. **302**, 121 (1939).

Thayer, S. A., Cheney, L. C., Binkley, S. B., MacCorquodale, D. W. und *Doisy, E. A.* (Biochemistry Department, School of Medicine, Saint Louis University, Saint Louis, Missouri): Vitamin K activity of some quinones. J. Amer. chem. Soc. **61**, 1932 (1939). Communication to the editor.

Tria, E. (Department of Zoology, Cornell University, Ithaca): Anticatalase. J. biol. Chemistry **129**, 377 (1939). Ausarbeitung einer quantitativen Methode für die Bestimmung der Anticatalase.

Truszowski, R., Blauth-Opienska, J. und *Iwanowska, J.* (Department of Vitamin and Hormone Assay, State Hygiene Institute, Warsaw): 124. Parathyroid hormone. I. Assay. Biochemical J. **33**, 1005 (1939).

Vinet, Andrée (Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences à l'Institut Pasteur, Professeur: *M. Javillier*): Sur le dosage de l'adrénaline par une nouvelle technique colorimétrique. L'adrénaline virtuelle. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 678 (1939).

Warburg, O. und *Christian, W.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem): Proteinteil des kohlenhydratoxydierenden Ferments der Gärung. Biochem. Z. **301**, 221 (1939). Ein Mikrobild.

Weygand, F. und *Birkhofer, L.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie): Über die Reindarstellung von „altem" gelbem Ferment aus Hefe und eine neue Methode zur reversiblen Spaltung. Z. physiol. Chem. **261**, 172 (1939).

Zeller, E. A., Schär, B. und *Staehlin, S.* (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel): Weitere Beiträge zur Kenntnis der Diaminoxydase (Histaminase). 4. Mitteilung über den enzymatischen Abbau von Polyaminen. Helv. chim. Acta **22**, 837 (1939).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Anderson, A. K. und *Zipkin, Isadore* (Department of Agricultural and Biological Chemistry, The Pennsylvania State College, State College, Penn.): Free chlorine as a source of error in blood sugar determinations. J. Lab. clin. Med. **24**, 1209 (1939).

Bloor, W. R. (Department of Biochemistry and Pharmacology, School of Medicine and Dentistry, The University of Rochester, Rochester, New York): The determination of adrenaline in blood. J. biol. Chemistry **128**, IX (1939).

Boivin, A., Izard, Y. und *Sarciron, R.* (Institut Pasteur, annexe de Garches): Recherche sur les antigènes somatiques du bacille typhique. Sur le dosage des antigènes glucido-lipidiques O et V_1 renfermés dans les corps bactériens du bacille d'*Eberth*. C. R. Soc. Biologie **130**, 1419 (1939).

Brown, H. (Research Institute of Cutaneous Medicine, Philadelphia): Micromethods for the quantitative analysis of urinary calculi. J. Lab. clin. Med. **24**, 976 (1939).

Chevallier, A., Giraud, P. und *Dinard, C.* (Laboratoire de Physique de la Faculté de Médecine, Marseille): Sur la teneur du lait de femme en vitamine A. C. R. Soc. Biologie **131**, 373 (1939).

Chevallier, A., Giraud, P. und *Dinard, C.* (ebenda): Sur les teneurs comparées du sang et du lait en vitamine A. C. R. Soc. Biologie **131**, 396 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wien. klin. Wschr.; Wien. med. Wschr.; Klin. Wschr.; Münch. med. Wschr.; Dtsch. med. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Corcoran, A. C., Helmer, O. M. und *Page, I. H.* (Lilly Laboratory for Clinical Research, Indianopolis City Hospital, Indianopolis): The determination of nicotine in urine. J. biol. Chemistry **129**, 89 (1939).

Cremer, C. (Physiologisch-chemische Abteilung der Militärärztlichen Akademie, Berlin): Eine einfache Methode zur Bestimmung der Alkalireserve mittels der Destillationsapparatur nach *Lang*. Klin. Wschr. **18**, 1034 (1939). Es wird die Alkalireserve des Blutplasmas bestimmt.

Danielson, I. S. und *Hastings, A. B.* (Department of Biochemistry, University of Oklahoma, Medical School, Oklahoma City and the Department of Biological Chemistry, Harvard Medical School, Boston): A method for determining tissue carbon dioxide. J. biol. Chemistry **130**, 349 (1939).

Deckert, W. (Hygienisches Institut der Hansestadt Hamburg): Die analytisch bedingte Fehlergröße bei der Blutalkoholbestimmung nach *Widmark* und der Fehlereinfluß durch die Art der Blutentnahme. Klin. Wschr. **18**, 1193 (1939).

Engel, M. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Zürich): Eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Bilirubins im Vollblut und im hämoglobinhaltigen Plasma und Serum. Z. physiol. Chem. **259**, 75 (1939).

Ernst, C. (Medizinische Klinik und Poliklinik, Tübingen): Technisches zur Bestimmung des Gasgehaltes einer Blutprobe nach *Haldane*. Klin. Wschr. **18**, 1222 (1939).

v. Euler, H. und *Schlenk, F.* (Biochemisches Institut der Universität Stockholm): Nicotinsäureamid und Cozymase im Blut. Klin. Wschr. **18**, 1109 (1939).

Gallais, F. (Institut de Biologie clinique de l'Université de Paris, Hôpital Cochin): Sur le dosage des acides organiques du sérum sanguin. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 458 (1939).

Guhr, G. (Geburtshilflich-gynäkologische Abteilung des Allgemeinen Krankenhauses, Hamburg-Barmbeck): Untersuchungen über den Vitamin-B′-Gehalt des Blutes bei Gesunden und Kranken durch einen biologischen Test mit dem Pilz *Phycomyces Blakesleeanus*. Klin. Wschr. **18**, 1028 (1939).

Guillaumin, Ch. O. (keine Ortsangabe): Sur le dosage de la bilirubine du sérum sanguin. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 125 (1939).

Hald, Pauline M. (Department of Internal Medicine, Yale University, School of Medicine, New Haven): The importance of removing phosphorus in the determination of serum sodium. J. biol. Chemistry **130**, 133 (1939).

Halpern, B. N. und *Dubost, P.* (Laboratoire de Pharmacodynamie de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc): Recherches sur la méthémoglobine. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 717 (1939).

Haslewood, G. A. D. und *Strookman, T. A.* (British Postgraduate Medical School): 112. A method for the estimation of „true" sugar in 0,05 ml. of blood. Biochemical J. **33**, 920 (1939). Es wird eine titrimetrische

Methode, die mit Kupfer arbeitete, in eine colorimetrische Methode umgearbeitet.

Hinsberg, *K.* und *Merten*, *R.* (Chemische Abteilung des Pathologischen Institutes der Universität Berlin): Über die Wirkung des Porphyrins auf den Stoffwechsel des Warmblüters. II. Biochem. Z. **302**, 103 (1939).

Howell, *St. F.* (Department of Physiology and Biochemistry, Cornell University Medical College, Ithaca): The determination of blood urea. J. biol. Chemistry **129**, 641 (1939).

Kamlet, *J.* (Department of Laboratories, the Israel Zion Hospital, Brooklyn, N. Y.): A rapid method for the determining hypoproteinemia with one drop of serum. J. Lab. clin. Med. **24**, 988 (1939).

Karrer, *P.* und *Keller*, *H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Bestimmung von Nicotinsäureamid in tierischen Organen. Helv. chim. Acta **22**, 1292 (1939).

Keßler, *R.* und *Tischendorf*, *W.* (Medizinische Universitätspoliklinik, Leipzig): Fluoreszenz-Untersuchungen mit dem *Thiel*schen Fluoreszenzphotometer an menschlichen Blutseren. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **192**, 590 (1939).

Kimble, *M. St.* (Biochemical Laboratory, Department of Medicine, University of Wisconsin and State of Wisconsin General Hospital, Madison, Wis.): The photocolorimetric determination of vitamin A and carotene in human plasma. J. Lab. clin. Med. **24**, 1055 (1939).

King, *Earl*, *J.* (British Postgraduate Medical School, London): 116. The biochemistry of silicic acid. VIII. The determination of silica. Biochemical J. **33**, 944 (1939). Ausarbeitung von Methoden zur Bestimmung von Kieselsäure in biologischem Material auf gravimetrischem und colorimetrischem Wege. Angabe eines modifizierten Filterröhrchens.

Lutz, *W.* (II. Medizinische Universitäts-Klinik, Wien): Ulironbestimmung nach *Hecht* im Stufenphotometer. Klin. Wschr. **18**, 996 (1939).

Maher, *F. T.* und *Camp*, *W. J. R.* (Laboratory of Pharmacology and Therapeutics, University of Illinois, College of Medicine, Chicago): Determination of sulphanilamide in tissues, urine, and blood. J. Lab. clin. Med. **24**, 1198 (1939).

Main, *E. R.* und *Shinn*, *L. E.* (Institute of Pathology, the Western Pennsylvania Hospital, Pittsburg): The determination of hydrogenperoxide in bacterial cultures. J. biol. Chemistry **128**, 417 (1939).

Martin, *R. W.* (Medizinische Klinik der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg): Die Bestimmung der Fructose neben Glucose in Blut und Harn. Z. physiol. Chem. **259**, 62 (1939). Eine colorimetrische Bestimmungsmethode wird beschrieben.

Martin, *R. W.* (ebenda): Die Bestimmung der Fructose neben Glucose in kleinen Mengen Blut und Harn. Klin. Wschr. **18**, 723 (1939).

Melnick, *D.* und *Field*, jr., *H.* (Department of Internal Medicine, Medical School University of Michigan, Ann Arbor): Chemical determination, stability and form of thiamine in urine. J. biol. Chemistry **130**, 97(1939).

Müller, A. (Genf): Chemische Studien am ikterischen Harn. IV. Mitteilung. p_H-Bestimmung der Titrationen nach *Ragnar-Berg*. Klin. Wschr. **18**, 1190 (1939).

Müller, H. O. (Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens-Halske A. G.): Das Übermikroskop in der Medizin. Med. Klinik **35**, 1041 (1939). Eine Reihe von Aufnahmen.

Myrhman, G. und *Tomenius, J.* (I. Medizinische Klinik des Königlichen Serafimer Lazarettes zu Stockholm): Über das Vorkommen von Histamin in menschlichen Faeces. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **192**, 14 (1939). Neue Methode zur Bestimmung von Histamin im Stuhl.

Niendorf, Fr. (Physiologisch-chemisches Institut der Universität Greifswald): Quantitative Bestimmung von Histidin im Harn. Z. physiol. Chem. **259**, 194 (1939).

Pasquier, Marie-Antoinette (keine Ortsangabe): Teneur en sodium du sang total et du sérum de quelques mammifères. C. R. Acad. Sci. **209**, 360 (1939).

Pereira, R. S. (keine Ortsangabe): Sur la détermination spectrophotométrique de l'acide phosphorique au moyen de la réaction céruléomolybdique de *Dénigès*. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 827 (1939).

Polonovski, M., Jayle, M.-F. und *Glotz, G.* (keine Ortsangabe): Étude spectrographique, colorimétrique et manométrique de l'action des peroxydes sur l'oxyhémoglobine. — Existence d'un dérivé d'oxydation supérieur du pigment sanguin. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 48 (1939).

Polonovski, M. und *Jayle, M.-F.* (keine Ortsangabe): Peroxydases animales. Leur rôle biologique. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 66 (1939).

Proescher, F. und *Moody, A. M.* (Santa Clara County Hospital, San Jose and St. Francis Hospital, San Francisco, Calif.): Detection of blood by means of chemiluminescence. J. Lab. clin. Med. **24**, 1183 (1939).

Querido, A., Lwoff, A. und *Lataste, C.* (Service de physiologie microbienne de l'Institut Pasteur): Le dosage de la nicotinamide dans le sang. C. R. Soc. Biologie **130**, 1580 (1939).

Riebeling, C. (Serologisch-bakteriologisch-chemische Abteilung der Psychiatrischen Nervenklinik der Hansischen Universität Hamburg): Ein neues Verfahren zur Bestimmung der ätherlöslichen Bestandteile des Liquors. Klin. Wschr. **18**, 1162 (1939). „Bestimmung der Lipoidzahl des Liquors".

Rimington, C. und *Hemmings, A. W.* (National Institute for Medical Research, London, N. W. 3): 118. Porphyrinuric action of drugs related to sulphonamide. Comparison with reported toxicity, therapeutic efficiency and causation of methemoglobinaemia. Definition of the structure responsible for porphyrinuric action. Biochemical J. **33**, 960 (1939). Beschreibung einer etwas modifizierten Bestimmungsmethode für Porphyrin in Urin.

Ritsert, K. (Forschungslaboratorium und Chemische Fabrik E. Merck, Darmstadt): Die Aneurinbestimmung in kleinen Blutmengen nach dem Thiochromverfahren. Klin. Wschr. **18**, 852 (1939).

Ritsert, K. (ebenda): Zur quantitativen Nicotinsäure- und Nicotinsäureamid-Bestimmung im Harn, in Geweben und im Blut. Klin. Wschr. **18**, 934 (1939).

Ritsert, K. (ebenda): Über eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Cocarboxylase in Blut und Geweben nach dem Thiochromverfahren. Klin. Wschr. **18**, 1370 (1939).

Roe, J. H. und *Hall, J. M.* (Department of Biochemistry, School of Medicine, George Washington University, Washington): The vitamin C content of human urine and its determination through the 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative of the dehydroascorbic acid. J. biol. Chemistry **128**, 329 (1939).

Rose, A. R., Schattner, F. und *Exton, W. G.* (Laboratory and Longevity Service of the Prudential Insurrance Company of America, Newark): The determination of cholesterol. J. biol. Chemistry **128**, LXXXIV (1939).

Salit, P. W. (Universitäts-Augenklinik in Iowa City, U. S. A.): Der Kaliumgehalt des Kammerwassers des Glaskörpers und des Serums von Ochsen mit besonderer Berücksichtigung des *Donan*schen Gleichgewichtes. Biochem. Z. **301**, 253 (1939).

Schmidt, O. (Institut für Gerichtliche und Soziale Medizin der Universität Bonn): Der gasanalytische Nachweis von Kohlenoxyd im Blut, insbesondere bei Rauchern. Klin. Wschr. **18**, 938 (1939).

Schmidt, E. G. (Department of Biological Chemistry, University of Maryland, School of Medicine, Baltimore, Md.): Further observations on the determination of sulphanilamide in blood. J. Lab. clin. Med. **24**, 982 (1939).

Sobel, A. E. und *Sobel, B. A.* (Pediatric Research Laboratory and Division of Biochemistry, The Jewish Hospital of Brooklyn, New York): Microestimation of calcium in one-tenth cubiccentimeter of serum. J. biol. Chemistry **128**, XCV (1939).

Sobel, A. E. und *Sobel, B. A.* (ebenda): Microestimation of calcium in serum. J. biol. Chemistry **129**, 721 (1939).

Thannhauser, S. J., Benotti, J. und *Reinstein, H.* (Medical Clinic of the Boston Dispensary and Tufts College, Medical School, Boston): Studies on animal lipids. XIV. The determination of lecithine, cephaline and spingomyelin in body fluids and tissues with analysis of normal human sera. J. biol. Chemistry **129**, 709 (1939).

Valdiguié, P. (Laboratoire de Chimie de Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse): Sur le dosage des polypeptides dans les liquides biologiques riches en thiocyanates. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 609 (1939).

Vahlquist, Bo. (Medizinische Klinik der Universität Upsala): Die quantitative Bestimmung des Porphobilinogens im Harn von Kranken mit sogenannter akuter Porphyrie. Z. physiol. Chem. **259**, 213 (1939).

Webb, T. J. und *Kniazuk, M.* (Research Laboratory of Merck and Co., Inc., and the Merck Institute of Therapeutic Research, Rahway): Spectrophotometric examination of blood from animals receiving sulphanilamide. J. biol. Chemistry **128**, 511 (1939).

Weiß, G. (Medizinische Universitätsklinik, Königsberg, und Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung): Quantitative Porphyrinbestimmung mit dem Selenphotoelement. Klin. Wschr. **18**, 575 (1939).

Wolpers, C. und *Ruska, H.* (I. Medizinische Universitätsklinik der Charité, Berlin, und Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske, A. G., Berlin-Siemensstadt): Strukturenuntersuchungen zur Blutgerinnung. Klin. Wschr. **18**, 1077 (1939).

Wolpers, C. und *Ruska, H.* (ebenda): Strukturenuntersuchungen zur Blutgerinnung. (Schluß.) Klin. Wschr. **18**, 1111 (1939). Mit zahlreichen Photographien.

Wright, J. S. und *McLenathen, Elisabeth* (Department of Medicine of the Post-Graduate Medical School and Hospital, Columbia University, New York): The intradermal test for vitamin C determination. J. Lab. clin. Med. **24**, 806 (1939).

Wright, J. S. und *McLenathen, Elisabeth* (ebenda): Potassium cyanide as an agent inhibiting the oxidation of vitamin C in vitro. J. Lab. clin. Med. **24**, 808 (1939).

Wulle, Hertha (Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München): Beiträge zur Mikrofluorbestimmung im Blut. Z. physiol. Chem. **260**, 169 (1939).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

van As, J. (keine Ortsangabe): De tintometer van *Lovibond* voor pharmaceutisch onderzoek. Autoreferaat naar het gelijknamig proefschrift, Amsterdam 1939. Pharmac. Weekbl. **76**, 929 (1939).

Clark, A. J. (Edinburgh): Der Einfluß der individuellen Variation auf die quantitative Pharmakologie. Angew. Chem. **52**, 446 (1939).

Eichholtz, Fr. (Pharmakologisches Institut der Universität Heidelberg): Neue Erkenntnisse zur Pharmakologie und Therapie des Eisens. Med. Klin. **35**, 1279 (1939).

Glemser, O. (Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart): Über den Nachweis von Blut mit Benzidin bei Gegenwart von Eisenoxyden und -hydroxyden. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1613 (1939).

Jermstad, A. und *Fretheim, B.* (Pharmazeutisches Institut der Universität Oslo): Über den Nachweis von Codein in Papaverinhydrochlorid. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 629 (1939).

Krebs, K. G. und *Franke, H.* (Pharmazeutisch-chemisches Institut [Direktor: Prof. Merz] und Medizinische Poliklinik [Direktor: Prof. Bruns] der Universität Königsberg i. Pr.): Zur Bestimmung der „Sulfonamide" (Prontosil, Uliron, Albucid u. ä). Klin. Wschr. **18**, 1248 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharm. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Kühnau, W. W. (Dermatologische Universitätsklinik, Bonn): Der Übergang der Sulfonamidpräparate in die Drüsensekrete des Urogenitalsystems. Zugleich eine Mikromethode zur Albucidbestimmung. Med. Klinik **35**, 883 (1939).

Proescher, F. und *Moody, A. M.* (Santa Clara County Hospital, San Jose, and St. Francis Hospital, San Francisco, Calif.): Detection of blood by means of chemiluminescence. J. Lab. clin. Med. **24**, 1183 (1939).

Schulek, E. und *Floderer, J.* (Chemische Abteilung des Königlich-ungarischen Staatl. Hygienischen Institutes, Budapest): Kolorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, bzw. von organischen Substanzen mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate. Z. analyt. Chem. **117**, 176 (1939).

Schulek, E. und *Rósza, P.* (Chemische Abteilung des Königlich-ungarischen Hygienischen Institutes Budapest): Nachweis und Bestimmung arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwässern. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 553 (1939).

Schulek, E. und *Rósza, P.* (ebenda): Chemische Untersuchung von Collemplastris (Heftpflaster). Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 289, 309 (1939).

Vastagh, G. (Chemische Abteilung des Königlich-ungarischen Staatl. Hygienischen Institutes, Budapest): Kolorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer in Arzneipräparaten. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 273 (1939).

Wien, R. (Pharmacological Laboratory, College of the Pharmaceutical Society): The toxicity of *para*chloro*meta*cresol and of phenylmercuric nitrate. Quarterly Journal of Pharmacy and Pharmacology **12**, 212 (1939).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Bertrand, G. und *Silberstein, L.* (keine Ortsangabe): Variations de la teneur en bore des feuilles avec l'âge. C. R. Acad. Sci. **209**, 136 (1939).

Brandrup, W. (Kronenapotheke, Cottbus): Über das Vorkommen und den Nachweis von Peroxydasen in Frischpflanzenpräparaten. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 246; siehe auch die S. 177 und 366 (1939).

Brecht, K. und *Grundmann, G.* (Medizinische Universitätspoliklinik in Heidelberg): Glykokollbestimmung in Nahrungsmitteln. Biochem. Z. **302**, 42 (1939). Überprüfung der gebräuchlichen Methoden.

Buxton, L. O. (National Oil Products Co., Harrison, N. J.): Carotenoids in yellow corn. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 128 (1939).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Z. Unters. Lebensmittel; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

Dudley, H. L. (National Institute of Health, Washington, D. C.): Bromide content of fruits and vegetables. Following fumigation with methyl bromide. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 259 (1939).

Großfeld, J. und *Payfer, R.* (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und Gerichtliche Chemie in Berlin-Charlottenburg): Über die Bestimmung der Ameisensäure in Lebensmitteln. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 1 (1939).

Hand, D. B. (Cornell University, Ithaca, New York): Determination of riboflavin in milk. By photoelectric fluorescence measurements. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 306 (1939).

Kirk, Mary Mann und *Treßler, D. K.* (New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, N. Y.): Determination of ascorbic acid. Electrometric titration method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 322 (1939).

Komm, E. und *Pinder, H.* (Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Dresden): Über die Kreatininbestimmung mit m-Dinitrobenzoesäure. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 113 (1939). Die Bestimmungsmethode kann auch für medizinische Untersuchungen und zur Bestimmung von Kreatinin in Lebensmitteln verwendet werden.

Kringstad, H. und *Naess, Th.* (Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen: Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie): Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Nicotinsäure und Nicotinsäureamid in Nahrungsmitteln. Z. physiol. Chem. **260**, 108 (1939).

Kuhn, R., Stene, Jörgine und *Sörensen, N. A.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg): Über die Verbreitung des Astaxanthins im Tier- und Pflanzenreich. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1688 (1939).

Lagrange, Raymonde und *Tschakirian, A.* (keine Ortsangabe): Sur la détermination spectrographique de quelques éléments existants en traces dans certaines algues calcaires *(Lithothamnium calcareum)*. C. R. Acad. Sci. **209**, 58 (1939).

Larsen, P. (Kopenhagen, Pflanzenphysiologisches Laboratorium der Universität): Skototenin, ein neuer Streckungswuchsstoff in höheren Pflanzen. Naturwiss. **27**, 549 (1939).

Lunde, G., Kringstad, H. und *Olsen, A.* (Hermetikkindustriens Laboratorium, Stavanger, Norwegen: Forschungslaboratorium der Norwegischen Konservenindustrie): Über die Bestimmung des Lactoflavins (Vitamin B_2) in Naturprodukten. Z. physiol. Chem. **260**, 141 (1939).

Lunde, G. (ebenda): Neuere Forschungen über die Vitamine in Fischprodukten. Angew. Chem. **52**, 521 (1939).

Müller, A. (Chemische Abteilung des Reichsgesundheitsamtes): Zur Bestimmung des Kakaoschalengehaltes in Kakaopulver. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 150 (1939).

Nordbö, R. (Department of Physiology, University of Oslo, Oslo, Norway): The concentration of ionized magnesium and calcium in milk. J. biol. Chemistry **128**, 745 (1939).

Pfankuch, E. und *Kausche, G. A.* (Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem): Darstellung und Charakterisierung von Aucubamosaik-Virus. Biochem. Z. **302**, 77 (1939).

Rempel, H. G. (The Twining Laboratories, Fresno, Calif.): Determination of fluorine in wine. Modification of the *Willard* and *Winter* method. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 378 (1939).

Schulek, E. und *Rósza, P.* (Chemische Abteilung des Königlich-ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest): Nachweis und Bestimmung arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwässern. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **80**, 553 (1939).

Taboury, M.-T. und *Coudray-Viau, Odette* (keine Ortsangabe): Effet de la fixation du sélénium par quelques crucifères sur le rapport quantitative de certains éléments dans ces végétaux. C. R. Acad. Sci. **209**, 121 (1939).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Allport, N. L. und *Moon, C. D. B.* (The British Drug Houses, Ltd., Graham Street, London N. 1): The determination of traces of zinc in biological material and natural waters. Analyst **64**, 395 (1939).

Friess, H. und *Müller, H. O.* (Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske-A. G. und Wissenschaftliches Laboratorium der Auer-Gesellschaft): Staube und Rauche im Übermikroskop. Die Gasmaske **11**, 1 (1939). Vergrößerungen.

Gates, O. und *Silverman, L.* (1919, Murray Ave., Pittsburgh, Penna.): The tin-phosphorus precipitate in bronze analysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 370 (1939).

Haberlandt, H. (Mineralogisches Institut der Universität Wien): Über den Nachweis von Porphyrin und anderen organischen Substanzen im Kalkspat und Aragonit. Naturwiss. **27**, 613 (1939).

Hall, F. W., Levin, H. und *McMillan, W. A.* (The Texas Co., Beacon, N. Y.): Determination of dissolved sludge in used oils. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 183 (1939).

Kiyoura, Raisaku (Technical Chemical Laboratory, Tokyo Kogyo Daigaku, Tokyo University, College of Technology): Studies on contact sulfuric acid manufacture XVII–XVIII. J. Soc. chem. Ind. Japan **42**, 241 B (1939). Mit einer Reihe von Mikrophotographien des Katalysators.

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Spectrochim. Acta; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Kuroda, K. (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University of Tokyo): The occurrence of germanium in the hot springs of Senami. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 303 (1939). Beschreibung einer spektrographischen Methode zur Bestimmung von Germanium.

Kuroda, K. (ebenda): The occurrence of beryllium in the hot springs of Matunoyama. Bull. chem. Soc. Japan **14**, 305 (1939). Es wird eine Methode zur Bestimmung von Beryllium beschrieben.

Lee, C. K. (National Geological Survey of China, Chungking, China): Determining organic matter in paddy soils. Reliability of rapid titration methods. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 428 (1939).

Levin, H. und *Towne, Ch. C.* (The Texas Company, Beacon, N. Y.): Determination of undissolved sludge in used oils. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 181 (1939).

Liebhafsky, H. A. und *Winslow, Earl, H.* (General Electric Company, Schenectady, N. Y.): Spectrophotometric determination of nitrile and of nitric oxide in furnace atmospheres. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 189 (1939).

van Liempt, J. A. M. und *de Vriend, J. A.* (Eindhoven [Holland], Physikalisch-chemisches Laboratorium der N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken): Die Lichtausbeute von Streichhölzern. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 433 (1939).

Mahl, H. (Berlin-Reinickendorf, A. E. G. Forschungsinstitut): Diatomeenaufnahmen mit dem elektrischen Übermikroskop. Naturwiss. **27**, 417 (1939).

Robinson, R. G. (Britannia Lead Co., Ltd., Northfleet, Kent): A rapid method for the determination of traces of bismuth in lead. Analyst **64**, 402 (1939).

Sandell, E. B. und *Perlich, R. W.* (University of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Determination of nickel and cobalt in silicate rocks. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 309 (1939).

Sandell, E. B. (ebenda): Determination of cadmium in silicate rocks. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 364 (1939).

Schicktanz, S. T. und *Etienne, A. D.* (U. S. Treasury Department Laboratory, Washington, D. C.): Determining the amyl alcohol content of distilled spirits. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 390 (1939).

Tavasci, B. (Laboratorio Geotecnico — Laboratorio Prove Materiali — del R. Politecnico di Milano): Struttura di materiali ceramici porosi. La Chimica e l'Industria **21**, 329 (1939). Eine Reihe von Vergrößerungen der verschiedenen Materialien.

Urech, P. (Laboratorium der A. I. A. G.): Kolorimetrische Titration und ihre Anwendung in der Metallurgie des Aluminiums. III. Helv. chim. Acta **22**, 1023 (1939).

Whymper, H. und *Wright, J. S.* (Birmetals Ltd., Woodgate, Quinton, Birmingham, 32): The determination of copper. Analyst **64**, 418 (1939).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Andreß, K. R. (Darmstadt): Mikrogasanalyse. Chem. Apparatur **26**, 185 (1939).

Beazley, Ch. W. (University of Illinois, Urbana, Ill.): A modified *Pregl* spiral tube for sulfur and halogen determination. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 229 (1939).

Benedetti-Pichler, A. A. (New York University, New York, N. Y.): Analytical balances in quantitative microanalysis. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 226 (1939).

v. Borries, B. und *Ruska, E.* (keine Ortsangabe): Ein Übermikroskop für Forschungsinstitute. Naturwiss. **27**, 577 (1939). Eine Reihe von Aufnahmen.

Boersch, H. (Berlin-Reinickendorf, AEG-Forschungsinstitut): Das Schatten-Mikroskop, ein neues Elektronen-Übermikroskop. Naturwiss. **27**, 418 (1939).

Bowman, J. R. (Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh, Penna.): Microviscosimeter. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 409 (1939).

Gettler, A. O. und *Fine, J.* (Washington Square College, New York University, New York, N. Y.): A distillation capillary. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 469 (1939).

Grahame, D. C. (University of California, Berkeley, Calif.): A modified buret for microanalysis of gases. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 351 (1939).

Hershberg, E. B. und *Southworth, L.* (Converse Memorial Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass.): A needle valve for the micro-*Dumas* determination of nitrogen. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 404 (1939).

King, Earl J. (British Postgraduate Medical School, London): 116. The biochemistry of silicic acid. VIII. The determination of silica. Biochemical J. **33**, 944 (1939). Ausarbeitung von Methoden zur Bestimmung von Kieselsäure in biologischem Material auf gravimetrischem Wege. Angabe eines modifizierten Filterröhrchens.

Krassnoff, D. (Institut Alfred Fournier, Service de M. Levaditi): Appareil permettant l'ultrafiltration de petites quantités de liquide (microultrafiltration). C. R. Soc. Biologie **131**, 487 (1939).

Lang, K. (Physiologisch-chemische Abteilung der Militärärztlichen Akademie in Berlin): Eine einfache Destillationsapparatur für die chemische Mikromethodik. Klin. Wschr. **18**, 913 (1939).

Nedvěd, M. (Propädeutische Klinik der Karls-Universität zu Prag): Über einen neuen Destillationsapparat zur Bestimmung von kleinen Stickstoffmengen. Klin. Wschr. **18**, 912 (1939).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Spectrochim. Acta; Analyst; Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed.; J. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Perley, G. A. (Leeds & Northrup Co., Philadelphia, Penna.): Determination of dissolved oxygen in aqueous solutions. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 240 (1939). Apparatur.

Prescott, jr., *C. H.* und *Morrison, J.* (Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y.): Apparatus for microanalysis of gas. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 230 (1939).

Robinson, R. J. und *Doan, D. J.* (University of Washington, Seattle, Wash.): An improved mercury-sealed micro absorption tube. Ind. Engin. Chem., Analyt. Ed. **11**, 406 (1939).

Rosenfeld, M. (Department of Pharmacology and Experimental Therapeutics, The John Hopkins University, Baltimore): A photoelectric photometer for colorimetric chemical analysis. J. biol. Chemistry **129**, 179 (1939). Es können sehr weite Konzentrationsbereiche überspannt werden.

Summerson, W. H. (Department of Biochemistry, Cornell University, Medical College, New York City): A simplified test-tube photoelectric colorimeter and the use of the photoelectric colorimeter in colorimetric analysis. J. biol. Chemistry **130**, 149 (1939).

Vérain, M., *Michon, P.*, *Rousseau, R.* und *Harmand, J.* (keine Ortsangabe): Cellule pour la mésure de résistivité de petites quantités de liquide biologique. Son application au liquide céphalorachidien. C. R. Soc. Biologie **131**, 319 (1939).

Witzmann, H. (Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem): Ein Mikrokolorimeter mit Selensperrschichtzellen. Chem. Fabrik **12**, 332 (1939).

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

Arbeitsgruppe für Mikrochemie (im VDCh).

Die frühere „Österreichische Mikrochemische Gesellschaft" ist vor einigen Monaten als „Arbeitsgruppe für Mikrochemie" in den Verein Deutscher Chemiker (Fachgruppe Chemie im NSBDT) eingewiesen worden und wird in diesem neuen Rahmen ihre bisherige Tätigkeit auf das gesamte Großdeutsche Reich ausdehnen.

Der Vorstand setzt sich folgendermaßen zusammen: Komiss. Vorsitzender: Dozent Dr. *Rudolf Dworzak*, Wien 71, Währingerstraße 38; Schriftführer: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien 71, Währingerstraße 38; Beirat: Prof. Dr. *Ludwig Kofler*, Innsbruck, Peter-Mayr-Straße 1; Dr. *Hellmut Fischer*, Berlin-Charlottenburg, Savignyplatz 9/10; Prof. Dr. *W. Geilmann*, Hannover, Blumenhagenstraße 6.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Dr. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.